Ternäre Systeme

aus Kaliumchlorid, Natriumchlorid und den Chloriden zweiwertiger Metalle.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Philosophischen Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Kurt Scholich
aus Berlin.

Tag der Promotion: 10. 12. 1919

Ternäre Systeme

aus Kaliumchlorid, Natriumchlorid und den Chloriden zweiwertiger Metalle.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Philosophischen Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

von

Kurt Scholich
aus Berlin.

Tag der Promotion: 10. 12. 1919.

Referenten:
Herr Geheimer Bergrat Prof. Dr. Th. Liebisch.
Herr Geheimer Regierungsrat Prof. Dr. E. Beckmann.

Separat-Abdruck aus dem Neuen Jahrbuch für Mineralogie etc. Beil.-Bd. XLIII.
Stuttgart.
E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung
(Erwin Nägele)
1919.

Druck von Carl Grüninger Nachf. Ernst Klett, Buchdruckerei Zu Gutenberg, Stuttgart.

Meinen lieben Eltern.

Ternäre Systeme aus Kaliumchlorid, Natriumchlorid und den Chloriden zweiwertiger Metalle.

Von

Kurt Scholich aus Berlin.

Mit Taf. VI, VII und 34 Textfiguren.

Einleitung.

Ternäre Systeme aus Kaliumchlorid, Natriumchlorid und einem Chlorid eines zweiwertigen Metalles sind schon von H. Brand[1], H. Gemsky[2] und K. Treis[3] untersucht worden; die zweiwertigen Metalle waren hierin Cadmium, Barium und Blei. Ihre Chloride bilden mit Kaliumchlorid die Verbindungen $4\,KCl \cdot CdCl_2$, $KCl \cdot CdCl_2$, $2\,KCl \cdot BaCl_2$, $2\,KCl \cdot PbCl_2$ und $KCl \cdot 2\,PbCl_2$. Mit Natriumchlorid weist jedoch nur Cadmiumchlorid Verbindungsfähigkeit auf ($2\,NaCl \cdot CdCl_2$).

In der vorliegenden Arbeit wurden die Konzentrations-Temperaturdiagramme und der Kristallisationsverlauf für drei weitere ternäre Systeme festgestellt:

I. Calciumchlorid—Kaliumchlorid—Natriumchlorid,
II. Strontiumchlorid—Kaliumchlorid—Natriumchlorid,
III. Magnesiumchlorid—Kaliumchlorid—Natriumchlorid.

Das Verhalten von binären Gemischen der zu untersuchenden Stoffe war bereits bekannt und ist aus Tab. 1

[1] H. Brand, Diss. Berlin 1911; dies Jahrb. Beil.-Bd. XXXII. 627. 1911.
[2] H. Gemsky, Diss. Berlin 1913; dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXVI. 513. 1913; E. Vortisch, dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXVIII. 513. 1914.
[3] K. Treis, Diss. Berlin 1914; dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXVII. 766. 1914.

Tabelle 1. **Binäre Systeme aus K Cl oder Na Cl mit Chloriden zweiwertiger Metalle.**

n m = Mischkristalle fehlen
D = Doppelsalz

	$CdCl_2$	$BaCl_2$	$PbCl_2$	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$MgCl_2$
K Cl	[1] n m, D_{41} D_{11}	[2 6] n m, D_{21}	[3] n m, D_{21} D_{12}	[4] n m, D_{11}	[6] n m, D_{21} D_{12}	[4 7] n m, D_{11}
Na Cl	[1] n m, D_{21}	[2 6] n m	[3] n m	[4 5] n m	[6] n m	[4] n m, D_{21} D_{12}

ersichtlich. In einigen Fällen erwies es sich jedoch als notwendig, Angaben über die Existenz oder Zusammensetzung von Doppelsalzen einer Nachprüfung zu unterziehen.

Untersuchungsmethoden.

Die zu den Messungen benutzte Versuchsmenge betrug bei den Systemen mit Calciumchlorid und Strontiumchlorid 25 g. Bei magnesiumchloridhaltigen Schmelzen genügten wegen der stärkeren thermischen Effekte 20 g.

Die Strontiumchlorid enthaltenden Salzgemenge wurden im Platintiegel über der Gebläseflamme geschmolzen. Die Gemenge mit Calciumchlorid konnten nicht im Platintiegel verflüssigt werden, da Platin von geschmolzenem $CaCl_2$ merklich angegriffen wird[8]. Es wurde deshalb in den Ofen eine Eisenröhre von 40 mm lichter Weite und ca. 4 mm Wandstärke eingehängt, in dem sich ein einseitig zugeschmolzenes

[1] H. Brand, a. a. O.
[2] H. Gemsky, a. a. O.
[3] K. Treis, a. a. O.
[4] O. Menge, Diss. Göttingen 1911; Zeitschr. f. anorg. Chem. 72. 167. 1911.
[5] F. E. E. Lamplough, Proc. Cambridge Phil. Soc. 16. 193. 1911.
[6] E. Vortisch, Diss. 1914; dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXVIII. 185. 1914.
[7] E. Jänecke, Zeitschr. f. phys. Chem. 80. 1. 1912.
[8] E. Kraus, Pogg. Ann. 43. 138. 1838.

Rohr aus Jenaer Glas von 25 mm lichter Weite und 2 mm Wandstärke befand; der Zwischenraum zwischen Glas und Eisenrohr wurde mit Sand ausgefüllt. Es wurde so für beide Öfen etwa die gleiche Abkühlungsgeschwindigkeit erzielt (bei 700° ca. 5° in 10 Sekunden). Zur Erzielung einer guten Gleichgewichtseinstellung wurde ein Rührapparat benutzt.

Um den von F. Haber und St. Tolloczko [1] festgestellten Einfluß der Rauchgase abzuhalten, wurde das Schmelzgefäß beim erstmaligen Schmelzen mit Asbestpappe zugedeckt. Beim Wiederaufschmelzen des um das Thermoelement erstarrten Gemisches genügte hierfür der Flansch des Rührers.

Bei dem System $MgCl_2$—KCl—NaCl konnte im Interesse der Genauigkeit der Untersuchung zur Heizung des Schmelzofens eine Gebläseflamme nicht benutzt werden, da Magnesiumchlorid durch die Flammengase erheblich zersetzt wird. Es bildet sich, worauf schon O. Menge [2] hingewiesen hat, am Boden des Gefäßes ein starker grauer Satz von MgO. In solchen Fällen empfiehlt E. Korreng [3] die Anwendung eines Nickeldrahtwiderstandsofens. Durch die Benutzung seiner Versuchsanordnung konnte die Zersetzung des Magnesiumsalzes, wenn auch nicht beseitigt, so doch auf ein Mindestmaß beschränkt werden [4]. Die Abkühlungsgeschwindigkeit war in diesem Falle etwa halb so groß als in den erstgenannten Öfen.

Da die untersuchten Chloride zweiwertiger Metalle hygroskopisch sind, wurden die Schmelzprodukte zum Zwecke der Herstellung von Dünnschliffen nach einer von E. Korreng [5] angegebenen Methode behandelt. Jedoch erwies es sich trotzdem als notwendig, die präparierten Salzstücke unter möglichstem Luftabschluß aufzubewahren, da sich z. B. auf einem in Kanadabalsam eingebetteten, selbst nur wenige Prozente Calciumchlorid enthaltenden Präparat schon nach halbstündigem Liegen an feuchter Luft Wassertropfen gebildet hatten.

---

[1] F. Haber und St. Tolloczko, Zeitschr. f. anorg. Chem. 41. 420. 1904.

[2] O. Menge, a. a. O.

[3] E. Korreng, Diss. Berlin 1913; dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXVII. 64. 1913.

[4] Vgl. auch das Analysenergebnis im Abschnitt III, 1.

[5] E. Korreng, Centralbl. f. Min. etc. 1913. 408.

I. Das ternäre System $CaCl_2$—KCl—NaCl.

1. Die Randsysteme.

(Tab. 2, Fig. 1, 2, Taf. VI, 1.)

KCl—NaCl. — Das Verhalten von Kaliumchlorid und Natriumchlorid ist für jedes der drei zu untersuchenden ternären Systeme wesentlich (Fig. 1, 11, 23). N. S. Kurnakow und S. F. Zemczuzny[1] haben eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen sowie eine Entmischungskurve festgestellt. Die Kristallisationstemperatur hat ein Minimum bei 660° für eine Schmelze, die 50 Mol.-% NaCl enthält. Bei der gleichen Konzentration erreicht die Entmischungstemperatur ein Maximum bei 419°.

Der durch die Entmischung hervorgerufene thermische Effekt macht sich auf den Abkühlungskurven nicht scharf bemerkbar. Bei der Schmelze 3 von der Zusammensetzung m' (s. Fig. 34) beginnt der Effekt bei 419° zunächst schwach, erreicht bei etwa 400° die stärkste Ausbildung, um dann wieder langsam abzuklingen. Für die Temperatur des Maximums wurde deshalb bisher im allgemeinen der Wert 400° angenommen. Durch die kristallographische Untersuchung der Dünnschliffe konnte H. Brand[2] feststellen, daß die Entmischung auch bei Zimmertemperatur noch nicht vollständig vor sich gegangen ist. Hierzu sind, wie schon W. Ostwald[3] bemerkt hat, Monate nötig.

KCl—$CaCl_2$. — O. Menge[4] hat ermittelt, daß Kaliumchlorid und Calciumchlorid das Doppelsalz $KCl \cdot CaCl_2$ mit echtem Schmelzpunkt bilden. Merkliche Mischbarkeit zwischen den kristallisierten Phasen ist nicht vorhanden. Das eutektische Gemenge r' (Fig. 1) aus KCl und $KCl \cdot CaCl_2$ enthält 75 Mol.-% KCl und schmilzt bei 597°. Der eutektische Punkt q im Teilsystem $CaCl_2$—$KCl \cdot CaCl_2$ liegt bei der Konzentration 76 Mol.-% $CaCl_2$ und der Temperatur 634°. Das Doppelsalz $KCl \cdot CaCl_2$ kristallisiert rhombisch. Die Doppelbrechung ist

---

[1] N. S. Kurnakow und Zemczuzny, Zeitschr. f. anorg. Chem. 52. 186. 1907.

[2] H. Brand, a. a. O. 638.

[3] W. Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. (2.) 25. 8. 1882.

[4] O. Menge, a. a. O. 197.

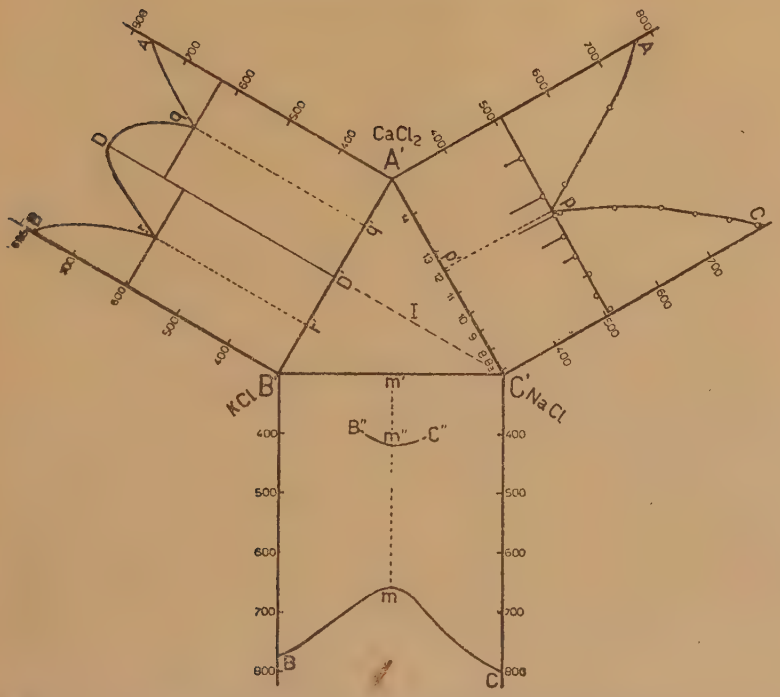


Fig. 1. Konzentrations-Temperaturdiagramm der binären Systeme aus Calciumchlorid, Kaliumchlorid und Natriumchlorid.

Tabelle 2. **Das System Na Cl—Ca Cl_2.**

No.	Gehalt an Ca Cl_2		Primäre Kristallisation	Eutektische Kristallisation	
	Mol.-%	Gew.-%	°	Temperatur °	Dauer Sek.
1	0	0	798	—	—
8a	2	3,73	795	511	—
8	10	17,42	748	501	15
9	20	32,19	714	509	40
10	30	44,87	668	502	90
11	40	55,87	602	502	170
12	50	65,50	518	508	260
13	60	74,01	548	506	250
14	80	88,37	678	506	130
15	100	100	770	—	—

schwach. Ihr Charakter ist negativ. U. d. M. ist die Verbindung durch eine feine Zwillingslamellierung leicht erkennbar.

$NaCl$—$CaCl_2$. — In diesem System ermittelte O. Menge[1] eine Verbindung $4\,NaCl\,.\,CaCl_2$ mit inkongruentem Schmelzpunkt; dagegen hat F. E. E. Lamplough[2] Verbindungsfähigkeit nicht gefunden. Die Ergebnisse meiner Bestimmungen (Tab. 2) bestätigten den Befund des letztgenannten Autors. Das Diagramm weist die beiden Äste A p und C p auf, die sich im eutektischen Punkte p bei der Temperatur 506° und der Konzentration 53 Mol.-% $CaCl_2$ schneiden. Hier stehen Natriumchlorid und Calciumchlorid mit der Schmelze im nonvarianten Gleichgewicht.

Die eutektischen Haltezeiten nehmen im Gebiet C' p' mit steigendem Natriumchloridgehalt nicht linear ab. Dies ist jedoch eine häufiger auftretende Erscheinung, die nicht immer auf Mischbarkeit hindeutet. Die thermischen Effekte der sekundären Kristallisation treten bei calciumchloridhaltigen Salzgemischen vielfach, wahrscheinlich infolge Überkrustung des Thermoelementes, unscharf auf. Die Abkühlungskurve einer Schmelze mit 2 Mol.-% $CaCl_2$ weist jedoch bei der Temperatur des eutektischen Punktes noch eine deutliche Richtungsänderung auf (Fig. 2). Eine merkliche Mischbarkeit zwischen Natriumchlorid und Calciumchlorid, wie sie Menge annimmt, konnte also von mir nicht festgestellt werden.

Auch die von Menge gefundenen Effekte auf den Abkühlungskurven natriumchloridreicher Schmelzen, aus denen er auf die Existenz eines Doppelsalzes schließt, wurden nicht beobachtet; ebensowenig eine Richtungsänderung auf der Kurve C p. Die optische Untersuchung ergab gleichfalls keine Anhaltspunkte für die Annahme einer Verbindung. Die Dünnschliffe zeigen, daß zwischen A' und p' langstrahliges, doppeltbrechendes Calciumchlorid und im Intervall C' p' einfachbrechendes Natriumchlorid primär ausgeschieden ist. In der regellos ausgebildeten Grundmasse ist ein optisch isotropes und ein anisotropes Strukturelement zu unterscheiden. Ein Dünnschliff 11 mit 40 Mol.-% $CaCl_2$, in dem nach Menge's Angabe die doppeltbrechende Verbindung

[1] O. Menge, a. a. O. 200.
[2] F. E. E. Lamplough, a. a. O.

primär ausgeschieden sein müßte, zeigt statt dessen Gitterkristalle von Natriumchlorid (Taf. VI, 1). Eine ausgesprochen peritektische Struktur konnte nicht beobachtet werden; dagegen lassen die primär ausgeschiedenen Natriumchloridkristalle vielfach eine geringe Umhüllung durch Randstreifen[1] von Calciumchlorid erkennen.

In Übereinstimmung mit MENGE beobachtete ich auf den Kristallen von Natriumchlorid doppeltbrechende Streifen.

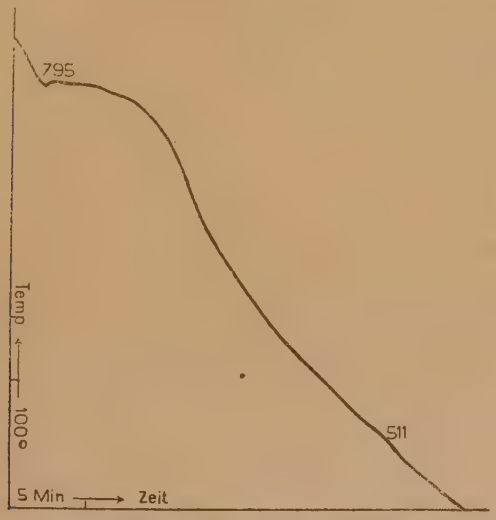


Fig. 2. Abkühlungskurve einer Schmelze von der Konzentration 8 a.

Sie sind jedoch nicht als Entmischungserscheinung zu deuten. Vielmehr handelt es sich hierbei um eine Hydratisierung von Calciumchlorid, das als Komponente im Eutektikum auftritt. Betrachtet man nämlich einen frisch hergestellten, nicht eingedeckten Dünnschliff u. d. M., so sieht man alsbald in kurzen Abständen Nadeln von den Rändern der isotropen Kristalle über diese hinwegschießen.

In dem ternären System $CaCl_2$—KCl—NaCl tritt neben den drei Komponenten das Doppelsalz $KCl \cdot CaCl_2$ als kristallisierte Phase auf. Es wurden daher zunächst im Schnitt I Gemenge aus $KCl \cdot CaCl_2$ und NaCl untersucht.

[1] Vgl. W. GÜRTLER, Metallographie I. 263. Berlin 1909.

2. Das System $KCl . CaCl_2$—NaCl (Schnitt I).

(Tab. 3, Fig. 3.)

Das Konzentrations-Temperaturdiagramm zeigt, daß die Komponenten weder merklich mischbar sind, noch Verbindungen miteinander bilden. Der eutektische Punkt s liegt bei der Konzentration 31 Mol.-% $CaCl_2$ + 31 Mol.-% KCl + 38 Mol.-% NaCl und der Temperatur 558°. Die Zusammensetzung der

Tabelle 3. **Das System $KCl . CaCl_2$—NaCl (Schnitt I).**

No.	Mol.-%			Gew.-%			Primäre Kristallisation	Eutektische Kristallisat.	
	$CaCl_2$	KCl	NaCl	$CaCl_2$	KCl	NaCl	°	Temp. °	Dauer Sek.
18	50	50	—	59,82	40,18	—	740	—	—
21	40	40	20	51,68	34,72	13,60	660	554	140
22	35	35	30	47,10	31,64	21,26	603	558	210
23	30	30	40	42,13	28,29	29,58	560	558	290
24	25	25	50	36,70	24,65	38,65	612	558	240
25	20	20	60	30,76	20,65	48,59	662	558	170
26	10	10	80	16,99	11,42	71,59	741	558	110

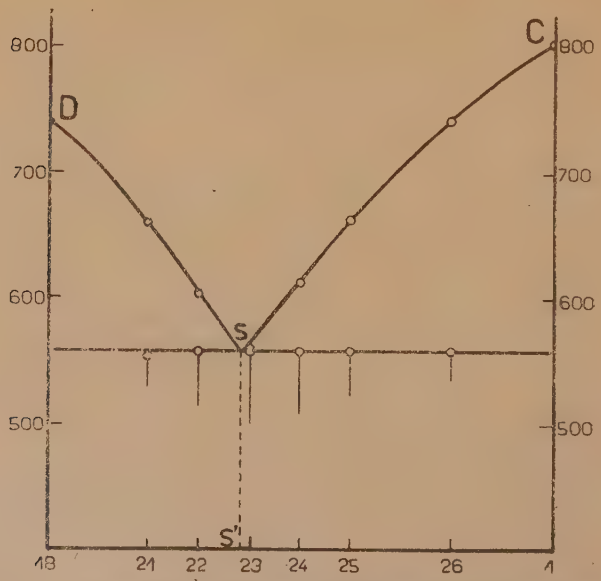


Fig. 3. Konzentrations-Temperaturdiagramm des Schnittes I.

flüssigen Phase ändert sich längs Ds, während sich $KCl . CaCl_2$ ausscheidet, und längs Cs während der Kristallisation von Natriumchlorid.

Die Dünnschliffe im Intervall C' s' zeigen primär ausgeschiedenes Natriumchlorid in einfachbrechenden Gitterkristallen ohne scharfe Ecken. Die Wachstumsformen des Doppelsalzes besitzen meist rhombischen oder quadratischen Querschnitt. Sie sind zuweilen reihenweise aneinandergewachsen. Im Eutektikum sind die beiden Bestandteile zu feinen federförmigen Gebilden verwachsen.

Da im Schnitt I nur Gemenge von NaCl und $KCl . CaCl_2$ als kristallisierte Phasen auftreten, so läßt sich das ternäre System praktisch auflösen in die beiden Teilsysteme

$CaCl_2$—$KCl . CaCl_2$—NaCl (A—D—C) und
$KCl . CaCl_2$—KCl—NaCl (D—B—C).

3. Das Teilsystem $CaCl_2$—$KCl . CaCl_2$—NaCl (A—D—C).

(Tab. 4, Fig. 4—7, Taf. VI, 2 u. 3.)

In den binären Systemen $CaCl_2$—$KCl . CaCl_2$, $KCl . CaCl_2$—NaCl und NaCl—$CaCl_2$ wurden die drei eutektischen

Tabelle 4. **Das Teilsystem $CaCl_2$—$KCl . CaCl_2$—NaCl.**

No	Mol.-%			Gew.-%			Primäre Krist. °	Sekundäre Krist. °	Eutektische Kristallisation	
	$CaCl_2$	KCl	NaCl	$CaCl_2$	KCl	NaCl			Temp. °	Dauer Sek.
16	80	20	—	85,62	14,38	—	660	634	—	—
30	50	30	20	61,97	24,98	13,06	656	517	502	15
31	60	20	20	71,46	16,00	12,54	605	545	507	65
32	70	10	20	80,23	7,70	12,07	607	536	506	70
35	35	25	40	48,05	23,04	28,91	560	559	497	10
36	40	20	40	53,70	18,03	28,27	558	545	505	60
37	45	15	40	59,10	13,23	27,67	543	530	500	90
38	50	10	40	64,28	8,64	27,08	518	508	502	180
39	55	5	40	69,25	4,23	26,52	517	—	504	275
40	70	20	10	78.92	15,14	5,94	—	605	505	40
41	50	20	30	63,11	16,95	19,94	594	519	506	45
42	30	20	50	43,00	19,26	37,74	600	560	492	20
45	20	10	70	31,46	10,56	57,98	695	551	499	10

Punkte q, s und p bestimmt. Sie bilden in dem Teilsystem die Ausgangspunkte von drei Grenzkurven q i, s i und p i, in denen sich die Sättigungsflächen von je zwei der Komponenten schneiden. Zur Untersuchung der Gleichgewichtsverhältnisse wurden die Schnitte II, III und IV (Fig. 4, 5. 6)

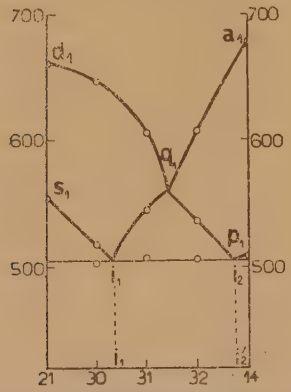


Fig. 4. Konz.-Temp.-Diagramm des Schnittes II.

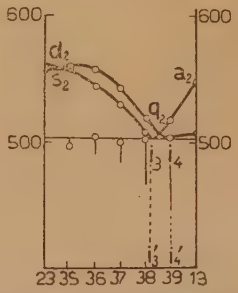


Fig. 5. Konz.-Temp.-Diagramm des Schnittes III.

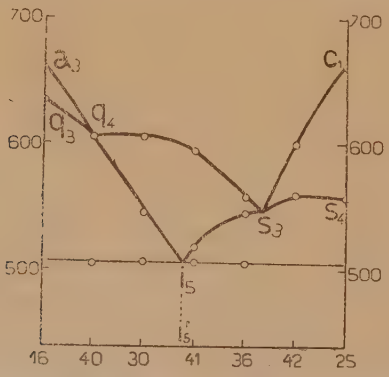


Fig. 6. Konzentrations-Temperaturdiagramm des Schnittes IV.

gelegt, die für den Verlauf der Kurve q'i' die Punkte q_1', q_2' und q_4' lieferten und s_2' und s_3' für die Kurve s'i' (Fig. 7). Die drei Feldergrenzen treffen im ternären eutektischen Punkt i' zusammen. Für seine Lage wurde durch die Punkte i_1 bis i_5 in den Schnitten II—IV die Temperatur 504° und die Konzentration 52 Mol.-% $CaCl_2$ + 6 Mol.-% KCl + 42 Mol.-% NaCl ermittelt.

In den Dünnschliffen zeigt das sekundäre Kristallisationsprodukt, das sich längs der Kurve si ausgeschieden hat, eine bald gröbere, bald feinere federartige Struktur (Taf. VI, 2). Längs p i kristallisieren Natriumchlorid und Calciumchlorid zu farnkrautähnlichen Gebilden nebeneinander. Wie schon im Randsystem K Cl—Ca Cl_2 beobachtet wurde, zeigen Calciumchlorid und Doppelsalz D infolge ihres starken Wachstumsvermögens wenig Neigung, miteinander eutektisch zu verwachsen. Diese durch Kornvergrößerung hervorgerufene Erscheinung konnte auch im ternären Gebiet bei der Ausscheidung längs der Grenzkurve q i beobachtet werden (Taf. VI, 3). Das ternäre Eutektikum zeigt eine äußerst feinkörnige Struktur, so daß auch bei starker Vergrößerung die einzelnen Bestandteile nicht zu erkennen sind.

4. Das Teilsystem K Cl . Ca Cl_2—K Cl—Na Cl.

(Tab. 5, Fig. 7—10.)

Das Doppelsalz K Cl . Ca Cl_2 kristallisiert mit Kaliumchlorid und Natriumchlorid ohne Misch- und Verbindungsfähigkeit. Das Salzpaar K Cl—Na Cl bildet oberhalb 400° eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen. Das ternäre System K Cl . Ca Cl_2—K Cl—Na Cl kann also den Typus I, 3 nach Schreinemaker's[1] darstellen.

Tabelle 5. **Das Teilsystem K Cl . Ca Cl_2—K Cl—Na Cl.**

No.	Mol.-% Ca Cl_2	Mol.-% K Cl	Mol.-% Na Cl	Gew.-% Ca Cl_2	Gew.-% K Cl	Gew.-% Na Cl	Primäre Kristallisation °	Sek. Kristallisation Beginn °	Sek. Kristallisation Dauer Sek.	Beginn der Entmischung °
3	—	50	50	—	56,05	43,95	660	—	—	414
5	—	80	20	—	83,61	16,39	730	—	—	—
20	20	80	—	27,13	72,87	—	659	597	—	—
27	10	70	20	14,81	69,60	15,59	663	537	130	—
28	20	60	20	28,24	56,89	14,87	577	543	190	—
29	30	50	20	40,48	45,31	14,21	599	532	240	—
33	10	50	40	15,47	51,95	32,58	624	532	110	434
34	20	40	40	29,44	39,55	31,01	579	539	250	453
43	20	70	10	27,67	65,04	7,29	621	570	170	—
44	20	50	30	28,83	48,40	22,77	558	533	235	460

[1] F. A. H. Schreinemakers, Zeitschr. f. phys. Chem. 50. 169. 1904.

Die beiden eutektischen Punkte r und s der Randsysteme werden durch eine Grenzkurve rs verbunden, die zwei Sättigungsflächen $\mathfrak{M}$ und $\mathfrak{D}$ voneinander trennt. Die Fläche $\mathfrak{M}$ begrenzt die Schmelzen, aus denen sich bei Temperaturerniedrigung Mischkristalle in kontinuierlicher Reihe

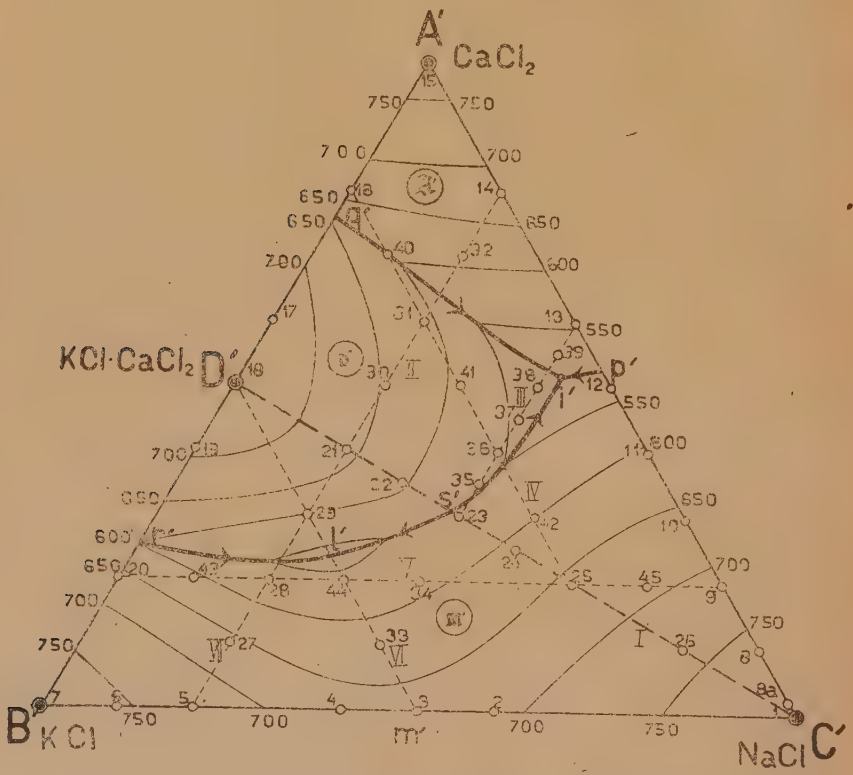


Fig. 7. Konzentrationsdreieck des Systems Calciumchlorid—Kaliumchlorid—Natriumchlorid.

primär ausscheiden. Sie weist eine durch das Minimum m der Schmelzkurve im binären System bedingte Tallinie ml auf. Die Wege der Phasenpunkte, durch die in jedem Augenblick die Zusammensetzung der im Gleichgewicht befindlichen Flüssigkeit angegeben wird, verlaufen konvex gegen diese Tallinie.

Der Verlauf der Grenzkurve rs wurde durch die Kurve $r_1 l_2 s_5$ in Schnitt V (Fig. 8) sowie die Punkte l' und r_3' in den

Schnitten VI und VII (Fig. 9 u. 10) festgelegt. Sie hat ein Minimum im Punkte l bei der Temperatur 532° und der Konzentration 24 Mol.-% $CaCl_2$ + 50 Mol.-% KCl + 26 Mol.-% NaCl, der zugleich der Endpunkt der Tallinie ist. Während der sekundären Kristallisation nähert sich bei allen Schmelzen daher die Zusammensetzung der flüssigen Phase dem Werte l'.

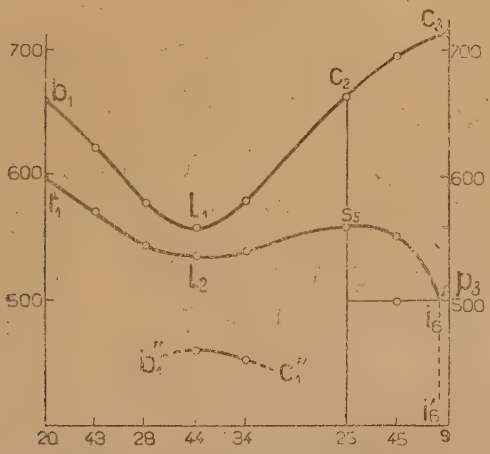


Fig. 8. Konzentrations-Temperaturdiagramm des Schnittes V.

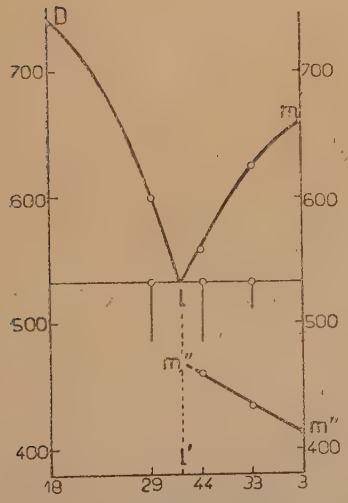


Fig. 9. Konz.-Temp.-Diagramm des Schnittes VI.

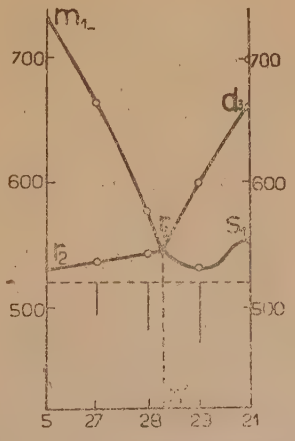


Fig. 10. Konz.-Temp.-Diagramm des Schnittes VII.

Bei Schmelzen in der Nähe von m' treten nach Beendigung der Kristallisation noch schwache thermische Effekte auf, die wohl auf den Zerfall der Mischkristalle (K, Na) Cl zurückzuführen sind. Sie liegen bei höherer Temperatur als die entsprechenden Effekte im Randsystem K Cl—Na Cl, ohne jedoch die Kristallisationsfläche zu erreichen.

Dünnschliffe aus Schmelzen, in denen das Doppelsalz primär kristallisiert, zeigen es in gut ausgebildeten, meist quadratischen Kristallquerschnitten. Vielfach ist eine Anzahl Kristalle nach einer Ecke parallel aufeinandergesetzt. Sind Mischkristalle (K, Na) Cl primär ausgeschieden, so zeigen sie Gitterkristalle, ähnlich jenen von reinem Kaliumchlorid oder Natriumchlorid. Sie sind jedoch trübe infolge der Entmischung; bei frisch hergestellten Präparaten zeigt sich im allgemeinen noch ein unentmischter Kern. Das sekundäre Kristallisationsprodukt zeigt eine wenig gesetzmäßige eutektische Struktur.

II. Das ternäre System $SrCl_2$—KCl—NaCl.

1. Die Randsysteme.

(Fig. 11.)

Für die binären Systeme aus Strontiumchlorid und Kaliumchlorid oder Natriumchlorid hat kürzlich E. Vortisch[1] die Konzentrations-Temperaturdiagramme ermittelt. Er hat dabei folgendes festgestellt:

KCl—$SrCl_2$. — Kaliumchlorid und Strontiumchlorid bilden die beiden kongruent schmelzenden Doppelsalze $2KCl \cdot SrCl_2$ = E und $KCl \cdot 2SrCl_2$ = D. Der Schmelzpunkt der Verbindung E, die in langen rhombischen Prismen auftritt, liegt bei 597°. Das Doppelsalz $KCl \cdot 2SrCl_2$ schmilzt bei 638° und kristallisiert wahrscheinlich monoklin. Im Dünnschliff zeigt es eine charakteristische Zwillingsstreifung.

KCl und $2KCl \cdot SrCl_2$ bilden ein eutektisches Gemenge r mit einem Gehalt von 29 Mol.-% $SrCl_2$ bei der Temperatur 595°. Das Eutektikum q aus den beiden Verbindungen liegt bei der Konzentration 44 Mol.-% $SrCl_2$ und der Temperatur 575°. Das Teilsystem $SrCl_2$—$KCl \cdot 2SrCl_2$ ist dadurch aus-

[1] E. Vortisch, a. a. O.

gezeichnet, daß der invariante Punkt mit dem Schmelzpunkt des Doppelsalzes zusammenfällt.

$NaCl—SrCl_2$. — Zwischen Natriumchlorid und Strontiumchlorid besteht weder Mischbarkeit noch Verbindungsfähigkeit. Der eutektische Punkt p liegt bei 565° und 50 Mol.-% $SrCl_2$. —

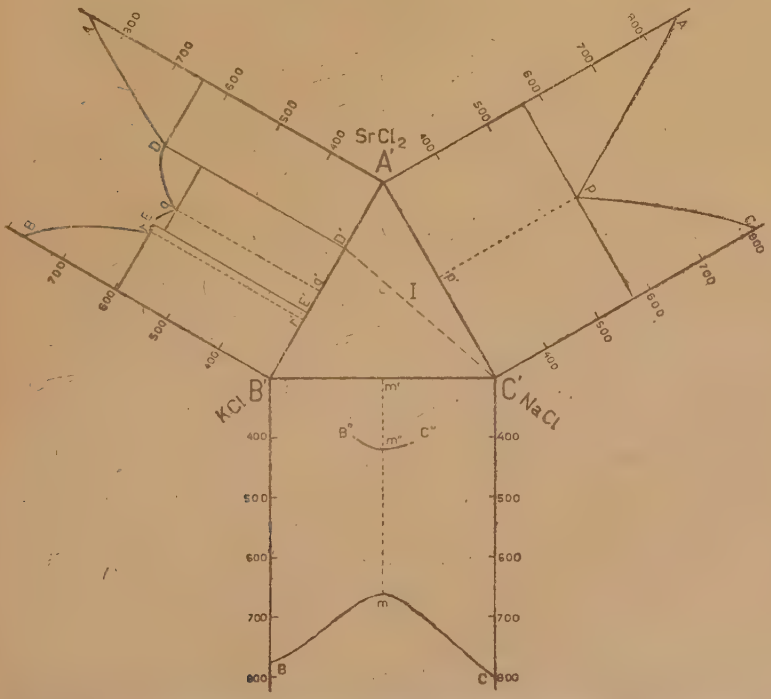


Fig. 11. Konzentrations-Temperaturdiagramm der binären Systeme aus Strontiumchlorid, Kaliumchlorid und Natriumchlorid.

2. Das System $KCl \cdot 2SrCl_2—NaCl$ (Schnitt I).

(Tab. 6, Fig. 12.)

In dem ternären System aus Strontiumchlorid, Kaliumchlorid und Natriumchlorid untersuchte ich zunächst das Verhalten der Mischungen, deren Zusammensetzung durch D' C' (Fig. 16) gegeben ist. Das Konzentrations-Temperaturdiagramm besteht aus den Kurven Ds und Cs und einer eutektischen Horizontalen bei der Temperatur 523°. Der eutektische Punkt s liegt bei der Konzentration 42 Mol.-% $SrCl_2$ + 21 Mol.-% KCl + 38 Mol.-% NaCl. Aus der Länge der an die Gerade

s_1 s_2 angetragenen Haltezeiten geht hervor, daß eine merkliche Mischbarkeit nicht besteht. Die Kurve D s stellt also gesättigte Lösungen von $KCl \cdot 2SrCl_2$, der Ast C s solche von NaCl dar.

Tabelle 6. **Das System $KCl \cdot 2SrCl_2$—NaCl (Schnitt I).**

No.	Mol.-%			Gew.-%			Primäre Kristallisation	Eutektische Kristallisat.	
	$SrCl_2$	KCl	NaCl	$SrCl_2$	KCl	NaCl	°	Temp. °	Dauer Sek.
1	—	—	100	—	—	100	798	—	—
21	66⅔	33⅓	—	80,96	19,04	—	640	—	—
34	6⅔	3⅓	90	16,10	3,78	80,12	763	516	70
35	16⅔	8⅓	75	34,55	8,12	57,33	713	522	160
36	26⅔	13⅓	60	48,43	11,39	40,18	643	522	230
37	33⅓	16⅔	50	55,92	13,15	30,93	593	521	280
38	40	20	40	62,34	14,67	22,99	541	525	330
39	46⅔	23⅓	30	67,93	15,97	16,10	536	521	250
40	55	27½	17½	73,94	17,39	8,67	580	518	120
41	60	30	10	77,13	18,13	4,74	611	512	70

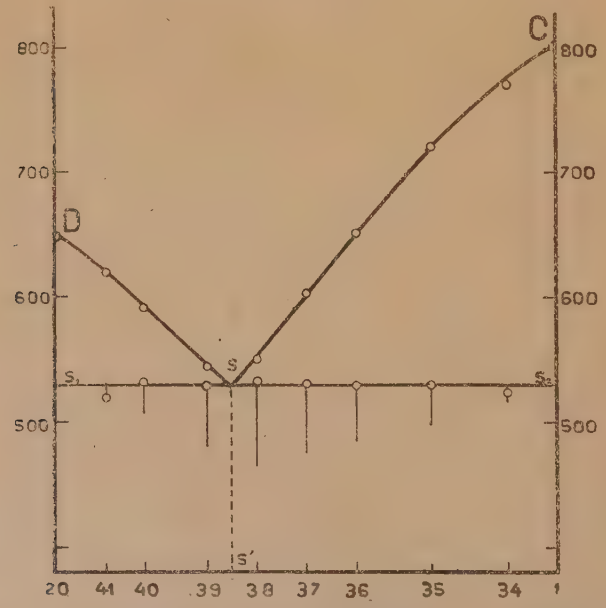


Fig. 12. Konzentrations-Temperaturdiagramm des Schnittes I.

Bei den Kristallisationsprodukten der Schmelzen aus dem Konzentrationsgebiet D' s' finden sich in den Drusenräumen kleine Pakete von parallel übereinandergeschichteten Kristallblättchen. Ein senkrecht durch ein solches Aggregat gelegter Dünnschliff zeigt, daß es sich um Platten aus Doppelsalz D handelt, die durch eutektische Grundmasse aus dieser Verbindung und Natriumchlorid verkittet sind. In den Schliffen mit mehr als 38 Mol.-% Na Cl liegen einfachbrechende Kristalle von Na Cl in demselben Eutektikum. —

Das Verhalten der Mischungen aus Na Cl und K Cl . 2 $SrCl_2$ entspricht somit praktisch dem eines binären Systems, so daß man die Systeme:

$SrCl_2$—K Cl . 2 $SrCl_2$—Na Cl (A—D—C) und
K Cl . 2 $SrCl_2$—K Cl—Na Cl (D—B—C)

als selbständige Teilsysteme betrachten kann.

Eine weitere Aufteilung, die für das letztere vermutet werden konnte, war nicht möglich, da der Kristallisationsverlauf von Mischungen aus Na Cl und 2 K Cl . $SrCl_2$ nicht durch ein binäres Diagramm ausgedrückt wird (vgl. Abschnitt 4, Schnitt IX).

3. Das Teilsystem $SrCl_2$—K Cl . 2 $SrCl_2$—Na Cl (A—D—C).

(Tab. 7, Fig. 13—15, Taf. VI, 4.)

Die invarianten Punkte D, s und p der Randsysteme (Fig. 11) bilden den Anfang von drei Kurven univarianten Gleichgewichts, deren Verlauf durch die Schnitte II, III und IV (Fig. 13, 14, 15) ermittelt wurde. Sie grenzen die Sättigungsflächen der drei Komponenten gegeneinander ab und treffen im eutektischen Punkte i (Fig. 16) zusammen, in dem bei der Temperatur 523° und der Konzentration 47 Mol.-% $SrCl_2$ + 17 Mol.-% K Cl + 36 Mol.-% Na Cl die drei Komponenten des Teilsystems mit der Schmelze im invarianten Gleichgewicht stehen (Fig. 16). Da der Punkt i in der unmittelbaren Nachbarschaft von s liegt, konnte ein Temperaturunterschied zwischen beiden nicht gemessen werden.

Die Dünnschliffe aus den Schmelzprodukten des Schnittes II zeigen Einsprenglinge von Natriumchlorid oder Strontiumchlorid, umhüllt von einem Gemenge aus Na Cl mit einfach-

Tabelle 7. **Das Teilsystem $SrCl_2$—K Cl . 2 $SrCl_2$—Na Cl.**

No.	Mol.-%			Gew.-%			Prim. Krist.	Sek. Krist.	Eutektische Kristallisat.	
	$SrCl_2$	K Cl	Na Cl	$SrCl_2$	K Cl	Na Cl	°	°	Temp. °	Dauer Sek.
12	55	—	45	76,82	—	23,18	596	563	—	—
13	60	—	40	80,27	—	19,73	620	563	—	—
15	90	—	10	96,06	—	3,94	804	548	—	—
56	42½	17½	40	64,91	12,57	22,52	542	—	525	160
57	45	15	40	67,36	10,56	22,08	537	526	523	280
58	50	10	40	71,99	6,77	21,24	542	540	525	190
59	55	5	40	76,28	3,26	20,46	577	555	519	50
70	65	25	10	80,80	14,62	4,58	630	608	519	70
71	75	15	10	87,74	8,23	4,30	709	575	519	65
72	85	5	10	93,37	2,58	4,05	776	520	520	85
81	55	15	30	75,22	9,65	15,13	562	533	523	160
82	55	22½	22½	74,45	14,32	11,23	565	555	525	150

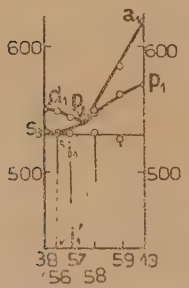


Fig. 13. Konz.-Temp.-Diagramm des Schnittes II.

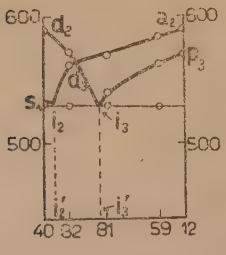


Fig. 14. Konz.-Temp.-Diagramm des Schnittes III.

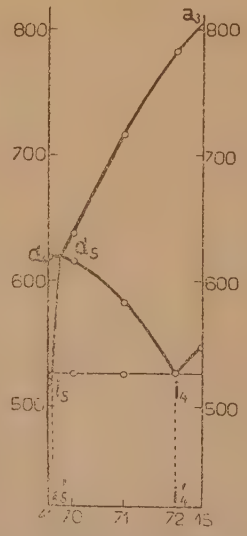


Fig. 15. Konz.-Temp.-Diagramm des Schnittes IV.

brechendem $SrCl_2$ oder doppeltbrechendem $KCl \cdot 2SrCl_2$. Außerdem ist noch ein äußerst feinkörniges ternäres Eutektikum vorhanden, das sich nicht mehr in seine Bestandteile auflösen läßt (Taf. VI, 4). Bei denjenigen Schmelzen, deren Kristallisationsbahn auf die Grenzkurve Di trifft (70, 71, 72 usw.), besteht das sekundäre Ausscheidungsprodukt fast nur aus dem Doppelsalz $KCl \cdot 2SrCl_2$.

4. Das Teilsystem $KCl \cdot 2SrCl_2$—KCl—NaCl (D—B—C).

(Tab. 8, Fig. 16—22, Taf. VI, 5 u. 6.)

KCl und NaCl bilden eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen. Im System KCl—$KCl \cdot 2SrCl_2$ besteht die Verbindung $2KCl \cdot SrCl_2$ mit echtem Schmelzpunkt, so daß zwei eutektische Punkte q und r auftreten (Fig. 16). NaCl und

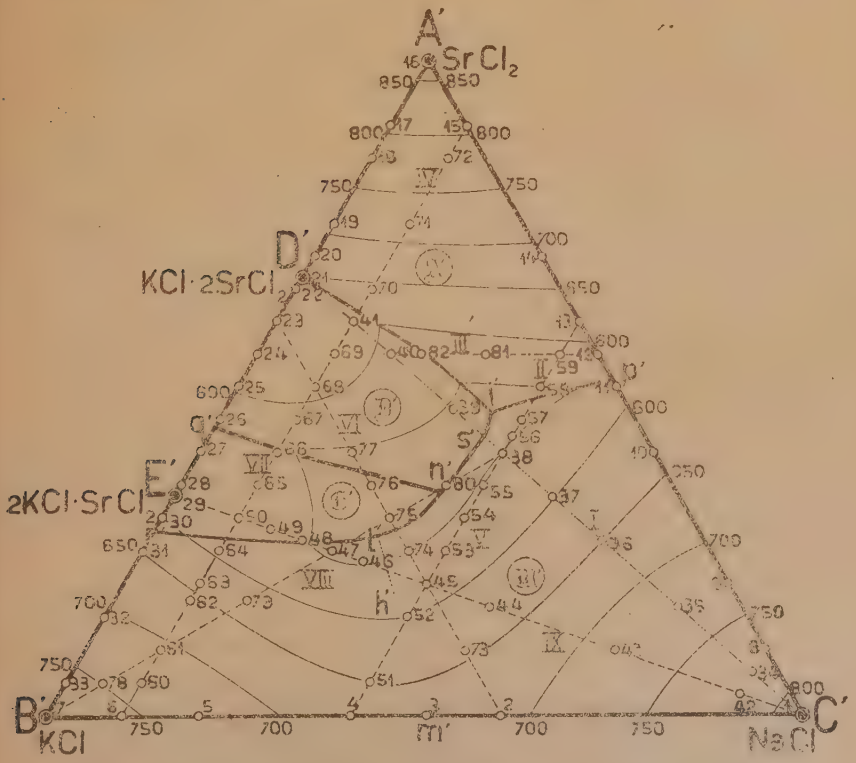


Fig. 16. Konzentrationsdreieck des Systems Strontiumchlorid—Kaliumchlorid—Natriumchlorid.

Tabelle 8. **Das Teilsystem K Cl . 2 Sr Cl_2—K Cl—Na Cl.**

No.	Mol.-%			Gew.-%			Prim. Kristallisation °	Sek. Kristallisation °	Eutekt. Kristallisation °	Dauer der eutekt. Kristallisation Sek.	Beginn der Entmischung °
	Sr Cl_2	K Cl	Na Cl	Sr Cl_2	K Cl	Na Cl					
2	—	40	60	—	45,95	54,05	672	—	—	—	410
4	—	60	40	—	65,67	34,33	673	—	—	—	402
6	—	90	10	—	91,99	8,01	749	—	—	—	—
7	—	100	—	—	100	—	775	—	—	—	—
23	60	40	—	76,13	23,87	—	635	573	—	—	—
29	33⅓	66⅔	—	51,53	48,47	—	598	—	—	—	—
42	3⅓	6⅔	90	8,40	7,91	83,69	775	500	491	10	—
43	10	20	70	22,12	20,80	57,08	707	520	509	50	—
44	16⅔	33⅓	50	32,82	30,87	36,31	615	520	507	20	—
45	20	40	40	37,34	35,12	27,54	572	522	—	—	—
46	23⅓	46⅔	30	41,42	38,95	19,63	540	527	—	—	—
47	25	50	25	43,30	40,72	15,98	538	531	—	—	—
48	25⅚	51⅔	22½	44,21	41,59	14,20	543	—	—	—	—
49	28⅓	56⅔	15	46,56	43,78	9,66	558	—	—	—	—
50	30	60	10	48,46	45,58	5,96	571	—	—	—	—
51	5	55	40	10,96	56,70	32,34	647	522	—	—	430
52	15	45	40	29,46	41,57	28,97	596	522	—	—	451
53	25	35	40	44,48	29,28	26,24	568	519	509	70	—
54	30	30	40	50,99	23,96	25,05	558	—	509	200	—
55	35	25	40	56,90	19,12	23,98	551	520	509	100	—
60	5	85	10	10,27	82,15	7,58	726	560	—	—	—
61	10	80	10	19,49	73,32	7,19	698	564	—	—	—
62	17	73	10	30,90	62,40	6,70	648	567	—	—	—
63	20	70	10	35,33	58,16	6,51	618	571	—	—	—
64	25	65	10	42,19	51,59	6,22	589	569	—	—	—
65	35	55	10	54,22	40,70	5,71	566	536	500	10	—
66	40	50	10	59,52	34,99	5,49	556	—	500	10	—
67	45	45	10	64,42	30,30	5,28	585	550	500	20	—
68	50	40	10	68,97	25,95	5,08	600	540	500	30	—
69	55	35	10	73,19	21,90	4,91	605	520	500	30	—
73	10	40	50	21,16	39,82	39,02	640	518	—	—	470
74	25	40	35	44,08	33,17	22,75	543	521	509	60	—
75	30	40	30	50,11	31,42	18,47	521	517	509	50	—
76	35	40	25	55,53	29,85	14,62	523	—	509	140	—
77	40	40	20	60,44	28,42	11,14	530	520	509	70	—
78	5	90	5	10,17	84,08	3,75	738	574	—	—	—
79	17½	65	17½	32,10	56,06	11,84	618	548	—	—	—
80	35	30	35	56,44	22,75	20,81	509	—	504	300	—

$KCl \cdot 2SrCl_2$ kristallisieren im Punkte s eutektisch nebeneinander. Im ternären Gebiet treten nun drei von den eben genannten invarianten Punkten ausgehende Grenzkurven auf.

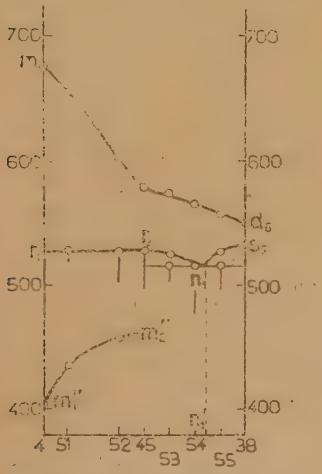


Fig. 17. Konz.-Temp.-Diagramm des Schnittes V.

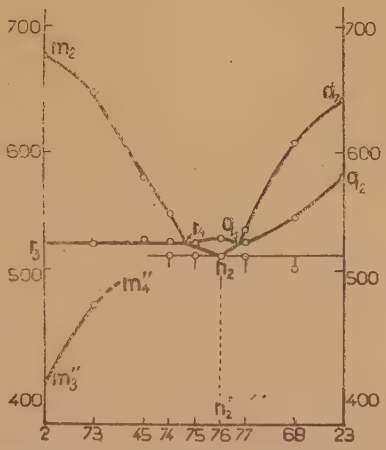


Fig. 18. Konz.-Temp.-Diagramm des Schnittes VI.

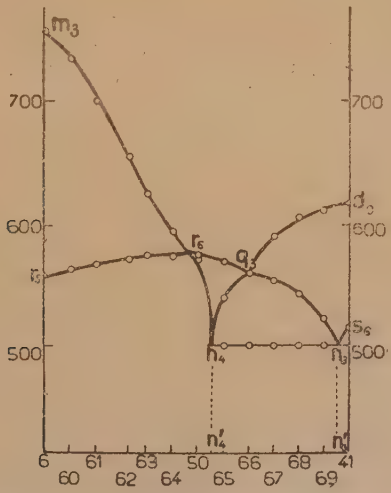


Fig. 19. Konzentrations-Temperaturdiagramm des Schnittes VII.

Sie zerlegen das Teilsystem in drei Existenzgebiete. Die Fläche $\mathfrak{D}$ begrenzt die flüssigen Phasen, die mit dem Doppelsalz $KCl \cdot 2SrCl_2$ im Gleichgewicht stehen. Bei Schmelzen, deren

Zusammensetzung durch Punkte des Feldes $\mathfrak{E}'$ gegeben ist, scheidet sich $2\,KCl \cdot SrCl_2$ primär aus. Die Lage der Grenzkurve q'n', die beide Existenzfelder voneinander trennt, wird durch die Punkte q'_1 und q'_2 in Schnitt VI und VII (Fig. 18, 19) bestimmt. Ihre Richtung ist besonders in ihrem unteren Teil derart, daß das Ausscheidungsprodukt zum größten Teil aus $2\,KCl \cdot SrCl_2$ und nur zum geringeren aus $KCl \cdot 2\,SrCl_2$ besteht. Aus diesem Grunde zeigt es im Dünnschliff eine durch das kaliumchloridreichere Doppelsalz bedingte langnadelige

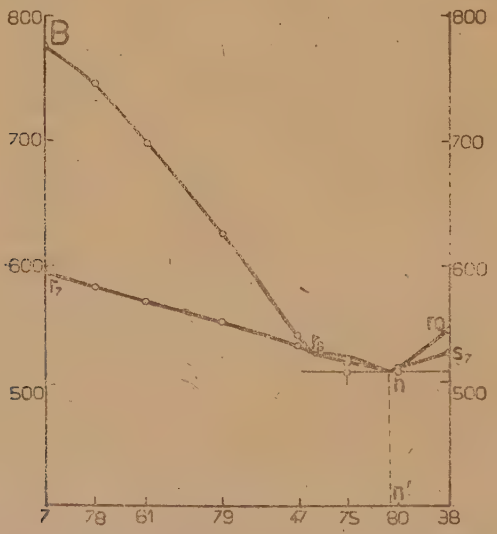


Fig. 20. Konzentrations-Temperaturdiagramm des Schnittes VIII.

Struktur. Die dritte Sättigungsfläche des Teilsystems ist die Fläche $\mathfrak{M}$. Sie bezeichnet die flüssigen Phasen, die mit Mischkristallen (K, Na) Cl im Gleichgewicht stehen.

Auf die Änderung der Zusammensetzung der festen Phase bei der Abkühlung einer Schmelze aus dem Gebiet $\mathfrak{M}'$ soll hier noch etwas näher eingegangen werden. In diesem System tritt, wie in dem unter I. behandelten, in der Fläche $\mathfrak{M}$ eine Tallinie auf, die von dem Minimum m der Kurve der binären Mischkristalle im Randsystem ausgehend etwa auf den Punkt D zuläuft. Sie trifft im Punkte l auf die Grenzkurve rn, die an dieser Stelle stark umgebogen ist. Infolge dieser Richtung der Tallinie müssen sich auf ihr Mischkristalle

mit einem Gehalt von etwa 50 Mol.-% NaCl ausscheiden. Auf den übrigen Teilen der Fläche $\mathfrak{M}$ erfolgt die Ausscheidung wieder so, daß die Kristallisationsbahnen konvex gegen m' l' sind, d. h. die Zusammensetzung der neben der flüssigen

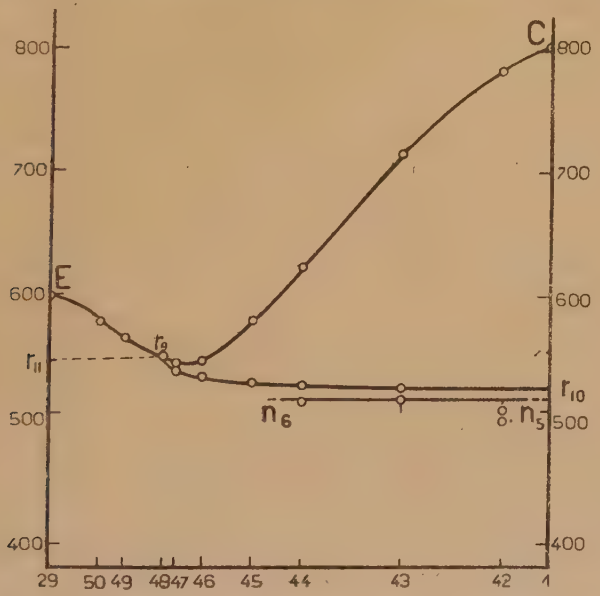


Fig. 21. Konzentrations-Temperaturdiagramm des Schnittes IX.

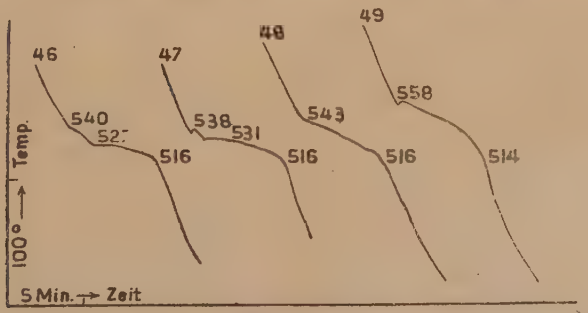


Fig. 22. Abkühlungskurven der Schmelzen von der Konzentration 46, 47, 48, 49.

Phase existenzfähigen Mischkristalle nähert sich mit sinkender Temperatur dem Werte m'.

Eigenartig ist, daß die sekundäre Kristallisation bei vielen Schmelzen in der Nähe von m' l' (No. 43—45, 51—53, 73, 74)

stets bei derselben Temperatur von etwa 520° erfolgt, wie in den r-Kurven der Schnittdiagramme V, VI (Fig. 17, 18) und IX (Fig. 21) zum Ausdruck kommt. Das gleiche wurde auch bei den analogen von H. Brand, H. Gemsky und K. Treis bearbeiteten Systemen $CdCl_2$—KCl—NaCl, $BaCl_2$—KCl—NaCl und $PbCl_2$—KCl—NaCl gefunden. Sie erklärten diese Erscheinung durch das Auftreten eines invarianten ternären Punktes l' und konnten auch eine von diesem ausgehende Grenzkurve l' h' im Gebiet des Feldes $\mathfrak{M}'$ bis zu einer Maximaltemperatur verfolgen. Da ich in dem vorliegenden System thermische Effekte, wie sie beim Auftreffen des Phasenpunktes auf jene Grenzkurve eintreten müßten, nicht beobachten konnte, wurde l' h' in Fig. 16 nur punktiert angedeutet. Will man annehmen, daß die Grenzkurve nicht vorhanden ist, so bleibt zur Erklärung des so häufigen Auftretens der Temperatur von 520° noch die Möglichkeit, es auf schlechte Gleichgewichtseinstellung zurückzuführen[1].

Das ternäre eutektische Gemisch n' hat die Zusammensetzung 34 Mol.-% $SrCl_2$ + 30 Mol.-% KCl + 36 Mol.-% NaCl. Es schmilzt bei etwa 504°.

Bei Schmelzen in der Nähe von m' tritt auf den Abkühlungskurven noch ein schwacher thermischer Effekt auf, der durch die Spaltung der Mischkristalle verursacht ist. Diese beginnt bei höherer Temperatur als im Randsystem, jedoch stets erst dann, wenn alle Substanz kristallisiert ist.

Bei den Dünnschliffen, in denen Mischkristalle primär ausgeschieden sind, zeigen diese eine durch die Entmischung hervorgerufene Trübung, wie sie bereits im System $CaCl_2$—KCl—NaCl beobachtet wurde. In dem Gebiet, in dem sich kaliumchloridreiche Mischkristalle primär ausscheiden, sind diese Gitterkristalle von einer Grundmasse umhüllt, die fast nur aus $2KCl \cdot SrCl_2$ besteht (Taf. VI, 5). Mit zunehmendem Gehalt der Mischkristalle an Natriumchlorid nimmt das sekundäre Ausscheidungsprodukt mehr und mehr eine ausgesprochen eutektische Struktur an (Taf. VI, 6). Schmelzen, deren Abkühlungskurven eine ternäre eutektische Haltezeit aufweisen, zeigen im Dünnschliff ein feingliedriges ternäres

[1] Vgl. E. Jänecke, dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXVIII. 506. 1914.

Eutektikum. Der Dünnschliff 80, der fast die Zusammensetzung n' hat, zeigt es in feinen federartigen Aggregaten, die in Reihen angeordnet sind.

III. Das ternäre System $MgCl_2$—KCl—NaCl.

1. Die Randsysteme.

(Tab. 9, Fig. 23, Taf. VII, 1.)

$KCl-MgCl_2$. — Nach Bestimmungen von O. Menge[1] treten in diesem System die Doppelsalze $KCl \cdot MgCl_2$ und $2KCl \cdot MgCl_2$ auf. Da die letztere Verbindung sich aber als primäre Kristallart nur in einem Gebiet von etwa 2 Mol.-% aus dem Schmelzfluß ausscheidet, hat E. Jänecke[2] ihre Existenz bezweifelt. Demgegenüber wies jedoch Menge[3] nochmals auf das Ergebnis seiner kristallographischen Untersuchung hin, auf Grund deren er sich zur Annahme der fraglichen Verbindung berechtigt hielt.

Meine Feststellungen ergaben, daß Kaliumchlorid und Magnesiumchlorid nur das Doppelsalz $KCl \cdot MgCl_2 = D$ bilden, das bei 487° einen echten Schmelzpunkt besitzt (Fig. 23). Es kristallisiert in großen Prismen von geringer Doppelbrechung. Im konvergenten polarisierten Licht zeigen die Kristalle ein zweiachsiges Interferenzbild mit kleinem Winkel der optischen Achsen. Der Charakter der Doppelbrechung ist negativ.

Man hat demnach die beiden binären Teilsysteme KCl—$KCl \cdot MgCl_2$ (B—D) und $KCl \cdot MgCl_2$—$MgCl_2$ (D—A). Bei allen Schmelzen, die weniger als 50 Mol.-% $MgCl_2$ enthalten, findet die eutektische Kristallisation bei derselben Temperatur 431° statt. Das eutektische Gemenge k' enthält etwa 33 Mol.-% $MgCl_2$.

In den Dünnschliffen aus diesem Teilsystem ist nirgends eine ausgesprochen eutektische Struktur zu beobachten. So zeigt der Dünnschliff 20 mit 37,5 Mol.-% $MgCl_2$ breite Kristalle des Doppelsalzes D, zwischen denen als sekundäres Ausscheidungsprodukt Kaliumchlorid liegt (Taf. VII, 1). Das Fehlen der zu erwartenden eutektischen Struktur muß wohl

[1] O. Menge, a. a. O. 170.
[2] E. Jänecke, Zeitschr. f. phys. Chem. 80. 1. 1912.
[3] O. Menge, Zeitschr. f. phys. Chem. 81. 377. 1912.

dem Umstande zugeschrieben werden, daß das Doppelsalz $KCl \cdot MgCl_2$ ein großes Wachstumsvermögen besitzt. Menge glaubte allerdings die eigenartige Struktur der Kristallisationsprodukte nur durch die Einführung einer Verbindung $2KCl \cdot MgCl_2$ erklären zu können.

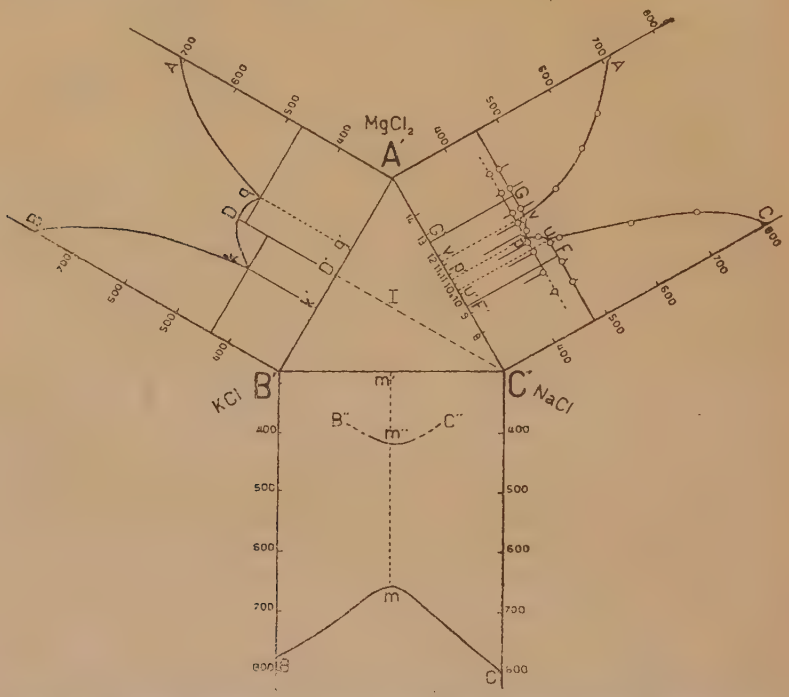


Fig. 23. Konzentrations-Temperaturdiagramm der binären Systeme aus Magnesiumchlorid, Kaliumchlorid und Natriumchlorid.

Mit Magnesiumchlorid bildet $KCl \cdot MgCl_2$ bei 474° ein gegliedertes, aber sehr grobkörniges Eutektikum mit 63 Mol.-% $MgCl_2$. Auch in diesem Teilsystem zeigt sich in den Dünnschliffen häufig die Erscheinung der Kornvergrößerung. In den ternären Schmelzen konnte ebenfalls die geringe Neigung des Doppelsalzes, gegliederte Eutektika zu bilden, beobachtet werden.

$NaCl$—$MgCl_2$. — Bei der Kristallisation von Gemischen aus Natriumchlorid und Magnesiumchlorid fand O. Menge[1]

[1] O. Menge, a. a. O. 176.

Tabelle 9. Das System Na Cl—$Mg Cl_2$.

No.	Gehalt an $Mg Cl_2$		Primäre Kristallisation	Umsetzung		Eutektische Kristallisation	
	Mol.-%	Gew.-%	°	Temp. °	Dauer Sek.	Temp. °	Dauer Sek.
1	0	0	798	—	—	—	—
8	20	28,94	713	476	60	441	100
9	30	41,12	609	477	70	441	350
10	40	52,07	494	476	40	444	420
10a	45	56,85	463	—	—	443	480
11	50	61,97	451	—	—	444	620
11a	55	66,57	456	—	—	445	340
12	60	70,96	528	461	200	443	150
13	70	79,18	599	462	200	443	100
14	80	86,70	650	462	140	441	60
15	100	100	711	—	—	—	—

zwei inkongruent schmelzende Verbindungen. Für das eine Doppelsalz ermittelte er die Formel Na Cl—$Mg Cl_2$, dagegen konnte er die Zusammensetzung der zweiten, Na Cl-reicheren Verbindung nicht angeben.

Auch ich stellte in diesem System die Existenz von zwei Verbindungen F und G, die beide einen inkongruenten Schmelzpunkt haben, fest (Fig. 23). Bei Schmelzen aus dem Gebiet C' u' scheidet sich primär Natriumchlorid aus, das sich im Punkte u bei der Temperatur 476° mit der flüssigen Phase von der Konzentration 59 Mol.-% Na Cl zum Doppelsalz F umsetzt. Im Gebiet u' p' kristallisiert dieses primär aus. Da die thermischen Effekte der Umsetzung von Natriumchlorid zur Verbindung sehr schwach sind, so konnte die Zusammensetzung der letzteren aus der Länge der Haltezeiten nicht mit Sicherheit angegeben werden. Es ist jedoch besonders auf Grund der Untersuchungsergebnisse des ternären Systems (vgl. p. 283) wahrscheinlich, daß ihr die Formel 2 Na Cl . $Mg Cl_2$ zukommt. Dieser Wert wurde deshalb auch den Zeichnungen zugrunde gelegt.

Die Dünnschliffe lassen vermuten, daß die Kürze der Umsetzungseffekte auf eine Überkrustung des primär ausgeschiedenen Natriumchlorids zurückzuführen ist. Diese Er-

scheinung ließ sich auch durch kräftiges Rühren nicht beseitigen. Ein Schliff 10 mit 40 Mol.-% $MgCl_2$, dessen Konzentration nur um 1 Mol.-% von der des Umsetzungspunktes u verschieden ist, zeigt noch eine Anzahl primär ausgeschiedener einfachbrechender Natriumchloridkristalle, umhüllt von den doppeltbrechenden Doppelsalznadeln; zwischen diesen liegt ein grobkörniges Eutektikum aus Nadeln und Platten der beiden Doppelsalze. Die Verbindung F kristallisiert im rhombischen System. Der Charakter der Doppelbrechung ist negativ.

Die Kurve A v stellt gesättigte Lösungen von Magnesiumchlorid dar. Im Umsetzungspunkt v steht bei der Temperatur 462° eine flüssige Phase von der Konzentration 44 Mol.-% NaCl mit Magnesiumchlorid und Doppelsalz G im Gleichgewicht. Aus der Dauer der Umsetzung wurde für G die Formel $NaCl \cdot 2MgCl_2$ ermittelt. Sie steht übrigens auch mit den Daten von Menge nicht im Widerspruch.

Im konvergenten polarisierten Licht zeigt das Doppelsalz das Interferenzbild einachsiger Kristalle. Die Doppelbrechung hat positiven Charakter. In den Dünnschliffen unterscheidet sich die Verbindung von Magnesiumchlorid, das sie peritektisch umschließt, durch das Fehlen von Spaltrissen.

Bei der Konzentration 53 Mol.-% NaCl und der Temperatur 444° kristallisieren die beiden Doppelsalze[1] eutektisch nebeneinander.

Um die Größe des Einflusses der von Menge beobachteten Zersetzung von Magnesiumchlorid auf die Konzentration der Schmelzen festzustellen, wurde das Kristallisationsprodukt 11 a mit 55 Mol.-% $MgCl_2$ chemisch analysiert. Es ergab in Gewichtsprozenten die Zusammensetzung: 63,84 % $MgCl_2$ + 36,16 % NaCl. Dies entspricht einem Gehalt von 52,27 Mol.-% $MgCl_2$. Es kann danach als sichergestellt gelten, daß die Verbindung G, die aus der untersuchten Schmelze primär auskristallisiert, nicht die von Menge angegebene Formel $NaCl \cdot MgCl_2$ haben kann.

[1] Aus wässeriger Lösung konnten die gefundenen Doppelsalze bisher nicht dargestellt werden. M. Poggiale glaubte die Existenz einer Verbindung $NaCl \cdot MgCl_2 \cdot H_2O$ nachgewiesen zu haben. Compt. rend. 20. 1183. 1845. A. de Schulten fand später keine Anhaltspunkte für diese Annahme. Bull. soc. chim. [3.] 17. 169. 1897.

Wie die Randdiagramme ergeben, treten in dem Dreistoffsystem $MgCl_2$—KCl—NaCl neben den Komponenten die Doppelsalze $KCl . MgCl_2$, $NaCl . 2\,MgCl_2$ und $2\,NaCl . MgCl_2$ auf. Da von diesen nur $KCl . MgCl_2$ einen kongruenten Schmelzpunkt hat, lag es nahe, das Salzpaar $NaCl—KCl . MgCl_2$ zu untersuchen, um festzustellen, ob eine Zerlegung in ternäre Teilsysteme möglich wäre.

2. Das System $KCl . MgCl_2$—NaCl (Schnitt I).

(Tab. 10, Fig. 24, Taf. VII, 2.)

Das Konzentrations-Temperaturdiagramm Fig. 24 zeigt, daß Natriumchlorid und das Doppelsalz $KCl . MgCl_2$ eutektisch kristallisieren und nicht merklich mischbar sind. Im eutektischen Punkte s stehen bei der Konzentration 41 Mol.-% $MgCl_2$ + 41 Mol.-% KCl + 18 Mol.-% NaCl und der Temperatur 410° NaCl und $KCl . MgCl_2$ mit der Schmelze im Gleichgewicht. Die Abkühlungskurven zeigen zuweilen unterhalb der binären eutektischen Haltezeit noch dritte Effekte. Diese sind durch geringe Konzentrationsverschiebungen hervorgerufen; an den Endpunkten der durch s hindurchgehenden Grenzkurve im ternären System treten nämlich invariante Punkte bei etwa 400° auf, die noch von Schmelzen in unmittelbarer Nähe des Schnittes I (Fig. 24) erreicht werden.

Tabelle 10. **Das System NaCl—$KCl . MgCl_2$ (Schnitt I).**

No.	Mol.-%			Gew.-%			Prim. Kristallisation	Eutekt. Kristallisation	
	$MgCl_2$	KCl	NaCl	$MgCl_2$	KCl	NaCl	°	Temp. °	Dauer Sek.
19	50	50	—	56,09	43,91	—	487	—	—
24	45	45	10	52,10	40,79	7,11	447	410	300
25	40	40	20	47,86	37,46	14,68	419	408	640
26	30	30	40	38,44	30,10	31,46	535	409	500
27	20	20	60	27,60	21,60	50,80	652	409	420
28	10	10	80	14,94	11,70	73,36	749	406	190
1	—	—	100	—	—	100	798	—	—

Der Eintritt der eutektischen Kristallisation wurde vielfach durch Unterkühlungen verzögert, wenn

das Doppelsalz als neue Kristallart auftrat. Diese Neigung von $KCl \cdot MgCl_2$, sich erst nach einer Unterkühlung auszuscheiden, wurde bereits im Randsystem beobachtet.

In den Dünnschliffen zeigt sich wieder die schon früher erwähnte starke Kornvergrößerung des Doppelsalzes. Es

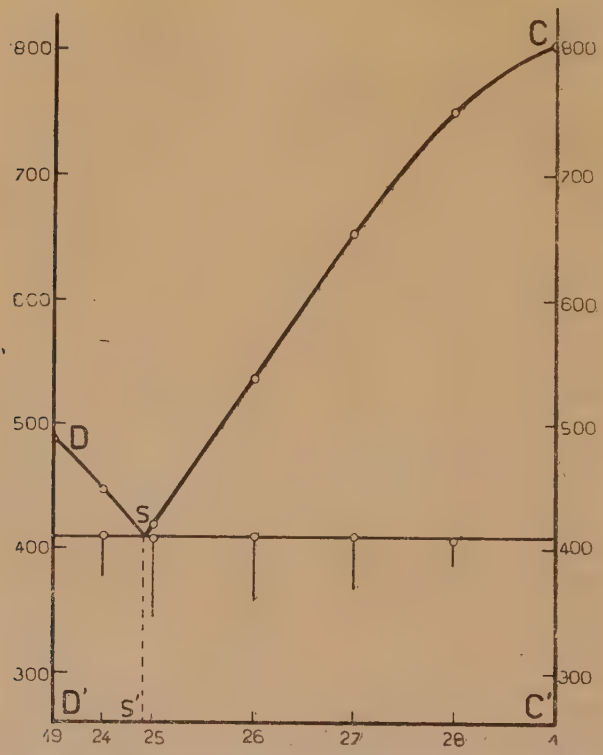


Fig. 24. Konzentrations-Temperaturdiagramm des Schnittes I.

konnten auch in Schliffen aus dem Konzentrationsgebiet C's neben den primären Na Cl-Kristallen größere Doppelsalzkristalle beobachtet werden. Die Korngröße des Eutektikums ist starken Schwankungen unterworfen (Taf. VII, 2).

Durch Schnitt I werden die beiden ternären Teilsysteme

$MgCl_2$—$KCl \cdot MgCl_2$—Na Cl (A—D—C) und
$KCl \cdot MgCl_2$—K Cl—Na Cl (D—B—C)

voneinander getrennt.

3. Das Teilsystem $MgCl_2$—K Cl . $MgCl_2$—Na Cl (A—D—C).

(Tab. 11, Fig. 25—29, Taf. VII, 3—5.)

Durch das Auftreten der beiden Doppelsalze Na Cl . 2 $MgCl_2$ und 2 Na Cl . $MgCl_2$, die nur unter Spaltung schmelzen, werden in dem System Na Cl—$MgCl_2$ die drei invarianten Punkte u, p und v bestimmt. Sie sind die Ausgangspunkte von drei Grenzkurven, deren Verlauf durch die Punkte u_1, p_2, v_1 in Schnitt II und u_2, v_3 in Schnitt III (Fig. 25 und 26) festgelegt wird.

Tabelle 11. **Das Teilsystem $MgCl_2$—K Cl . $MgCl_2$—Na Cl.**

No.	Mol.-%			Gew.-%			Prim. Kristallisation °	Beginn der Umsetzung °	Sek. Kristallisation °	Krist. im Umsetzungsp. °	Eutekt. Krist.	
	$MgCl_2$	K Cl	Na Cl	$MgCl_2$	K Cl	Na Cl					Temp. °	Dauer Sek.
16	80	20	—	83,63	16,37	—	622	—	—	—	475	—
17	70	30	—	74,88	25,12	—	549	—	—	—	475	—
45	35	25	40	44,24	24,73	31,03	520	—	407	403	—	—
46	40	20	40	49,87	19,52	30,61	459	419	—	399	390	80
47	45	15	40	55,34	14,44	30,22	420	—	396	—	391	390
48	50	10	40	60,69	9,51	29,80	440	—	414	—	390	270
49	55	5	40	65,90	4,69	29,41	460	456	431	—	395	160
50	70	20	10	76,26	17,06	6,68	564	—	441	402	—	—
51	60	20	20	68,24	17,80	13,96	493	—	407	402	382	40
52	55	20	25	63,92	18,24	17,84	431	404	—	400	389	180
53	50	20	30	59,47	18,63	21,90	—	—	396	—	391	520
54	45	20	35	54,50	19,18	26,32	411	—	395	—	391	280
55	30	20	50	39,30	20,50	40,20	594	—	—	403	—	—
56	50	40	10	57,18	35,81	7,01	461	—	399	—	389	100
57	50	30	20	58,30	27,39	14,31	427	—	399	—	393	310
58	60	30	10	66,95	26,20	6,85	460	—	448	400	393	40
59	55	30	15	62,72	26,78	10,50	439	—	410	400	394	220
60	45	30	25	53,68	28,02	18,30	419	—	400	—	385	20
61	40	30	30	48,84	28,68	22,48	424	—	408	403	—	—

Die Gleichgewichtsfläche $\mathfrak{D}$ von K Cl . $MgCl_2$ wird von zwei Kurven monovarianten Gleichgewichts begrenzt, die von den Punkten q und s in den Randsystemen ausgehen und in q_3 und s_3 den Schnitt IV (Fig. 27) treffen (Fig. 29). Schließlich wird durch die Punkte x und y in Schnitt III (Fig. 26) noch der Ver-

lauf der Feldergrenzen w' i' und t' i' festgelegt, in welchen das Existenzfeld von D mit denen der Doppelsalze F und G zusammentrifft. Die beiden von u und v ausgehenden Grenz-

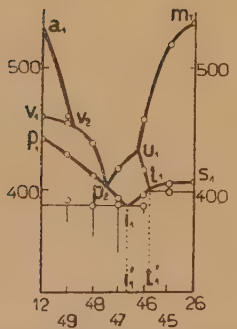


Fig. 25. Konz.-Temp.-Diagramm des Schnittes II.

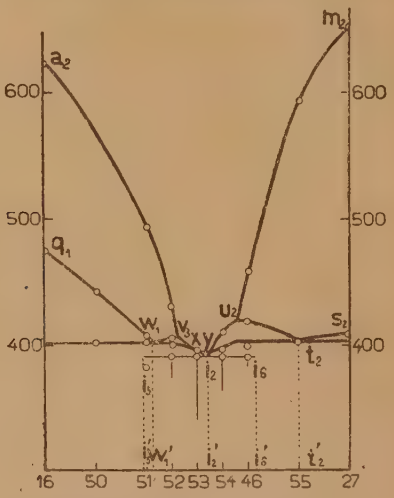


Fig. 26. Konz.-Temp.-Diagramm des Schnittes III.

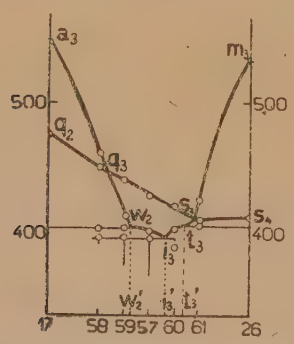


Fig. 27. Konz.-Temp.-Diagramm des Schnittes IV.

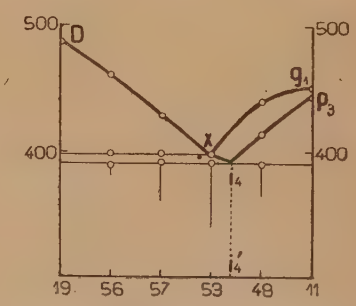


Fig. 28. Konz.-Temp.-Diagramm des Schnittes V.

kurven bleiben in ihrem ganzen Verlauf Umsetzungskurven. In den ternären invarianten Punkten t und w, in denen sie endigen, bestehen die Gleichgewichte:

$$KCl \cdot MgCl_2 + 2\,NaCl \cdot MgCl_2 \overset{403^\circ}{\rightleftarrows} NaCl + \text{Schmelze } t',$$

$$KCl \cdot MgCl_2 + NaCl \cdot 2\,MgCl_2 \overset{401^\circ}{\rightleftarrows} MgCl_2 + \text{Schmelze } w'.$$

Bei vollkommener Einstellung des Gleichgewichts sind die Punkte t und w Endpunkte der Kristallisation für alle Schmelzen aus den Gebieten C' D' F' und A' D' G'; und der invariante Punkt i wird nur erreicht von Schmelzen, die im Dreieck D' F' G' liegen. Eutektische Geraden bei 393°,

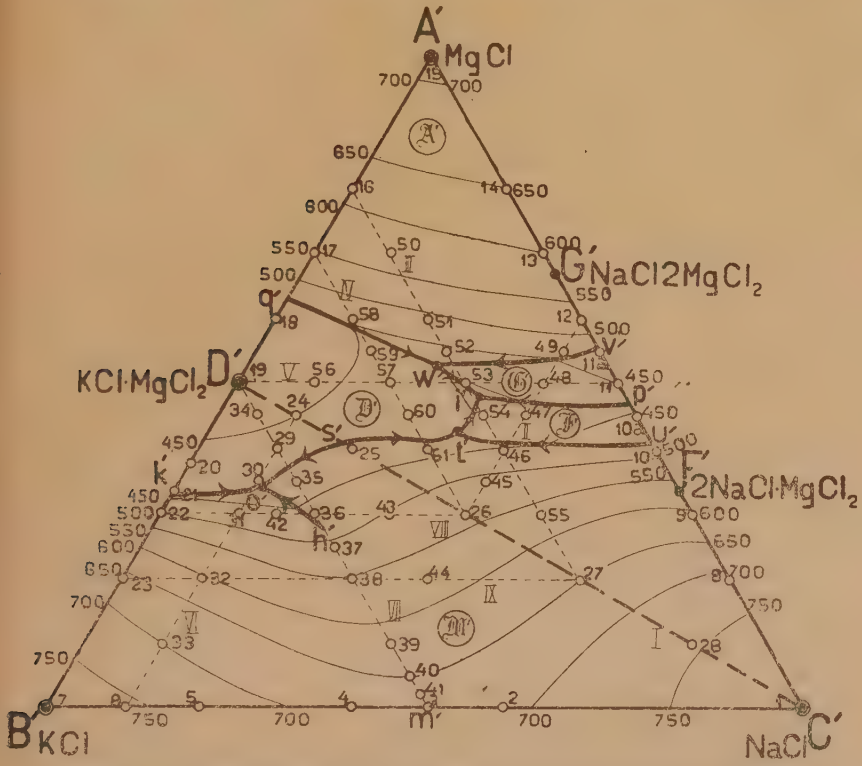


Fig. 29. Konzentrationsdreieck des Systems Magnesiumchlorid—Kaliumchlorid—Natriumchlorid.

der Temperatur des ternären eutektischen Punktes i, dürfen deshalb nur in den Teilen der Schnitte II, III und IV auftreten, soweit ihre Konzentrationen einem Punkte innerhalb dieses Dreiecks entsprechen.

Hiermit ist zugleich die Möglichkeit zu einer Bestimmung der Zusammensetzung des Doppelsalzes F gegeben.

Die Schmelze 46 (Schnitt II und III) weist gerade noch eine ternäre eutektische Kristallisation auf, während sie bei

61 (Schnitt IV) nicht mehr beobachtet wurde. Mithin kommen für die Lage des Punktes F' auf der Seite C' A' des Konzentrationsdreiecks (Fig. 29) nur die Konzentrationen zwischen 25 und 33⅓ Mol.-% $MgCl_2$ in Frage; und da alle bisher bekannten Halogendoppelsalze einfache Formeln haben, wären für F nur die folgenden in Betracht zu ziehen: $2NaCl \cdot MgCl_2$ und $3NaCl \cdot MgCl_2$. Hätte F die Zusammensetzung $3NaCl \cdot MgCl_2$, so müßten die eutektischen Geraden in den genannten Schnitten eine größere Länge haben, insbesondere müßte in Schnitt III der Punkt i_6' um mindestens 5 Mol.-% gegen t_2' hin verschoben sein, was nach der Länge der Haltezeiten wenig wahrscheinlich ist, um so mehr, da anzunehmen ist, daß der Punkt infolge unvermeidlicher Überschreitungserscheinungen ohnehin bereits in diesem Sinne verschoben ist. Die Formel $2NaCl \cdot MgCl_2$ hat danach die größte Wahrscheinlichkeit für sich.

Der Punkt t liegt im Konzentrations-Temperaturdiagramm bei der Temperatur 403° und bei der Konzentration 42 Mol.-% $MgCl_2$ + 24 Mol.-% KCl + 34 Mol.-% NaCl. Dies konnte mit Hilfe der Punkte t_1', t_2' und t_3' festgestellt werden. Für den Punkt w wurde durch w_1' und w_2' die Konzentration 53 Mol.-% $MgCl_2$ + 22 Mol.-% KCl + 25 Mol.-% NaCl und die Temperatur 401° bestimmt. Im ternären eutektischen Punkt i besteht bei 393° das Gleichgewicht:

$$KCl \cdot MgCl_2 + 2NaCl \cdot MgCl_2 + NaCl \cdot 2MgCl_2 \overset{393°}{\rightleftharpoons} \text{Schmelze } i'.$$

Die flüssige Phase hat hierbei die Zusammensetzung 47 Mol.-% $MgCl_2$ + 19 Mol.-% KCl + 32 Mol.-% NaCl.

Um den Kristallisationsverlauf zu demonstrieren, sollen die Vorgänge bei der Abkühlung der Schmelzen 49 und 46 (Fig. 25) verfolgt werden. Bei Schmelze 49 kristallisiert zunächst Magnesiumchlorid. Der Flüssigkeitspunkt bewegt sich im Konzentrationsdreieck (Fig. 29) auf der Verlängerung der Verbindungsgeraden von A' und 49 und erreicht bei der Temperatur 456° die Kurve v' w'. Hier beginnt das ausgeschiedene Magnesiumchlorid sich mit der Schmelze zu $NaCl \cdot 2MgCl_2$ umzusetzen. Ist dieser Vorgang beendet, so hat der Phasenpunkt die G' mit 49 verbindende Binodallinie erreicht. Während der weiteren Ausscheidung

des Doppelsalzes bewegt er sich nun auf ihr entlang, bis er die Grenzkurve p' i' erreicht. Nunmehr scheiden sich die beiden Doppelsalze F und G gleichzeitig aus, bis die flüssige Phase die Zusammensetzung i' hat. Dann kristallisiert der Rest eutektisch, indem $KCl \cdot MgCl_2$ als dritter Gemengteil hinzutritt.

Aus Schmelze 46 scheidet sich zunächst Natriumchlorid aus, wobei sich der Flüssigkeitspunkt in der Richtung der von C' nach 46 gezogenen Konjugationslinie bewegt. Die dann erfolgende Umsetzung längs u' t' ist noch nicht beendet, wenn die flüssige Phase die Konzentration t' erreicht hat, da die Binodale von F' nach 46 nicht mehr u' t' schneidet. Die Flüssigkeit behält nun die Zusammensetzung t', bis sich alles Natriumchlorid zu Doppelsalz F umgesetzt hat; gleichzeitig kristallisiert $KCl \cdot MgCl_2$. Ist kein Natriumchlorid mehr mit der Flüssigkeit in Berührung, so scheiden sich längs t' i' die Doppelsalze $KCl \cdot MgCl_2$ und $2\,NaCl \cdot MgCl_2$ nebeneinander aus, bis der Punkt i' erreicht ist. Theoretisch müßte hiermit die Kristallisation beendet sein, da der Phasenpunkt 46 der Geraden D' F' angehört; die unvollständige Umsetzung bedingt aber auch hier noch eine ternäre eutektische Kristallisation bei 393°.

Die Dünnschliffe von magnesiumchloridreichen Schmelzen des Gebietes $\mathfrak{A}'$ zeigen primär die von vielen Spaltrissen durchzogenen Kristalle dieses Salzes. Sie sind, besonders wenn die Umsetzung längs v' w' stattfindet, umgeben von dem fast völlig von Spaltrissen freien Doppelsalz $NaCl \cdot 2\,MgCl_2$. Trifft die Kristallisationsbahn auf q' w', so wird bei der Umsetzung im Punkte w' insbesondere das längs dieser Grenzkurve sekundär ausgeschiedene Magnesiumchlorid angegriffen. Der Dünnschliff zeigt dann unregelmäßige Verwachsungen von $KCl \cdot MgCl_2$ und $NaCl \cdot 2\,MgCl_2$. Bei Dünnschliffen, deren Konzentration durch Punkte in der Nähe von w' im Existenzfeld $\mathfrak{A}'$ gegeben ist, tritt dann noch in kleinen Mengen ein feinkörniges Eutektikum von gefiederter Struktur auf. Häufig bleiben noch dünne Skelette von Magnesiumchlorid zurück, die in Kristalle von Doppelsalz G eingebettet sind.

Auch das Natriumchlorid verschwindet fast nie vollständig in Schliffen aus dem Konzentrationsgebiet $\mathfrak{M}'$, in dem es

sich primär ausscheidet. Mit dem Doppelsalz D kristallisiert es längs s' t' zu einem grobkörnigen, wenig verästelten, sekundären Ausscheidungsprodukt. Alle natriumchloridhaltigen Komplexe sind randlich umhüllt von $2\,NaCl \cdot MgCl_2$. Bei Schmelzen aus den in der Nähe des Umsetzungspunktes t' gelegenen Teilen der Fläche $\mathfrak{M}'$ tritt außerdem noch ein feines ternäres Eutektikum auf (Taf. VII, 3).

Die beiden Doppelsalze aus Natriumchlorid und Magnesiumchlorid treten primär in Nadeln und Platten, $KCl \cdot MgCl_2$ meist in würfelähnlichen oder prismatischen Kristallen (Taf. VII, 4) auf. Die sekundären Ausscheidungsprodukte, in denen zwei von den Verbindungen nebeneinander auftreten, zeigen meist grobstrahligen oder plattigen Bau (Taf. VII, 5). Das ternäre Eutektikum hat stets eine sehr feine, vielfach federförmige Struktur. Die einzelnen Komponenten sind darin nicht mehr zu unterscheiden.

4. Das Teilsystem $KCl \cdot MgCl_2$—KCl—NaCl (D—B—C).

(Tab. 12, Fig. 30—34, Taf. VII, 6.)

Im ternären System aus Doppelsalz D, Kaliumchlorid und Natriumchlorid treten zunächst zwei Sättigungsflächen $\mathfrak{D}$ und $\mathfrak{M}$ auf, denen gesättigte Lösungen von Doppelsalz $KCl \cdot MgCl_2$ oder Mischkristallen (K, Na) Cl entsprechen.

Das Doppelsalz $KCl \cdot MgCl_2$ scheidet sich primär aus Schmelzen aus, deren Konzentration durch Punkte des Feldes $\mathfrak{D}'$ gegeben ist. Es wird begrenzt durch die von k' und s' ausgehenden Grenzkurven, deren Verlauf durch die Punkte k_3 und s_6 in Schnitt VI und VII (Fig. 30, 31) ermittelt wurde. Auf ihnen scheiden sich neben dem Doppelsalz Mischkristalle aus Kaliumchlorid und Natriumchlorid aus. Diese Mischkristalle kristallisieren primär im Felde $\mathfrak{M}'$; sie bilden jedoch nur oberhalb der Temperatur 474°, wie die Schnittdiagramme zeigen, eine kontinuierliche Mischungsreihe. Bei dieser Temperatur entspringt im Konzentrationsdreieck (Fig. 29) im einen Punkte h' eine neue Grenzkurve, die in o' mit den von k' und s' ausgehenden Kurven zusammentrifft. Für die Lage von o' wurde die Konzentration 34 Mol.-% $MgCl_2$ + 55 Mol.-% KCl + 11 Mol.-% NaCl gefunden.

Tabelle 12. **Das Teilsystem K Cl . $MgCl_2$—K Cl—Na Cl.**

No.	Mol.-%			Gew.-%			Prim. Kristallisation °	Sek. Kristallisation °	Eutekt. Kristallisation	
	$MgCl_2$	K Cl	Na Cl	$MgCl_2$	K Cl	Na Cl			Temp. °	Dauer Sek.
3	—	50	50	—	56,05	43,95	660	—	—	—
6	—	90	10	—	91,99	8,01	749	—	—	—
22	30	70	—	35,38	64,62	—	520	431	—	—
23	20	80	—	24,21	75,79	—	662	433	—	—
29	40	50	10	46,90	45,90	7,20	425	410	404	130
30	35	55	10	41,57	51,14	7,29	420	—	404	100
31	30	60	10	36,10	56,52	7,38	463	423	410	60
32	20	70	10	24,71	67,71	7,58	609	464	416	40
33	10	80	10	12.69	79.52	7,79	693	471	414	30
34	45	50	5	51,60	44,88	3,52	459	410	403	80
35	35	50	15	41.96	46,96	11,08	431	408	403	130
36	30	50	20	36,85	48,07	15,08	459	449	402	260
37	25	50	25	31,46	49,24	19,30	509	474	405	140
38	20	50	30	25,79	50,47	23,74	553	474	404	60
39	10	50	40	13,57	53.12	33,31	622	475	403	40
40	5	50	45	6,98	54,54	38,48	642	471	407	20
41	2	50	48	2,83	55,44	41,73	652	470	394	—
42	30	55	15	36.47	52,34	11,19	459	450	407	200
43	30	40	30	37,63	39,28	23,09	513	412	405	240
44	20	40	40	26,36	41,28	32,36	592	454	400	100

Gelangt eine Kristallisationsbahn bei der Abkühlung auf die Grenzkurve h' o', so findet mit sinkender Temperatnr ein Zerfall der primären Mischkristalle (K, Na) Cl in zwei Grenzmischkristalle statt, die nunmehr nebeneinander auskristallisieren. Da die Kurve der Entmischung ein flaches Maximum hat, tritt schnell ein sehr weitgehender Zerfall der Mischkristalle ein. Die Spaltung ist auch, da sie in Berührung mit der flüssigen Phase unter günstigeren Bedingungen vor sich geht, vollständiger als im binären System K Cl—Na Cl, wo sie erst nach beendigter Kristallisation eintritt und daher zunächst nur die Randpartien der Kristalle ergreifen kann. Aus diesen Gründen ist der thermische Effekt beim Auftreffen auf die Grenzkurve h' o' der Entmischung auf den Abführungskurven stark aus-

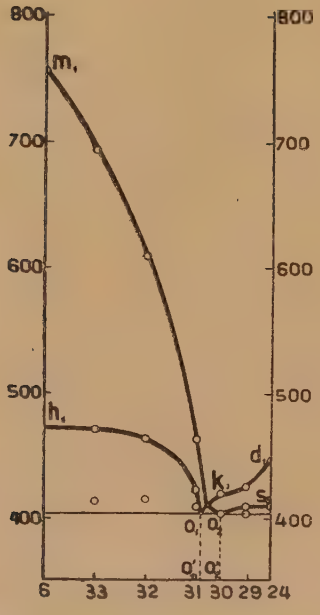


Fig. 30. Konz.-Temp.-Diagramm des Schnittes VI.

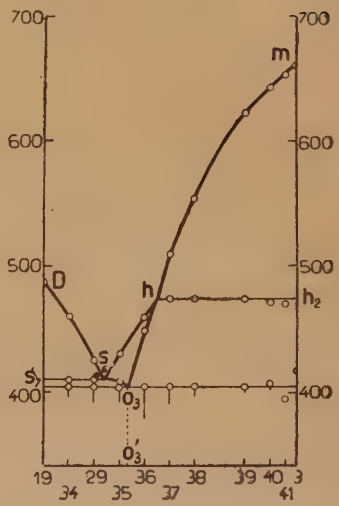


Fig. 31. Konz.-Temp.-Diagramm des Schnittes VII.

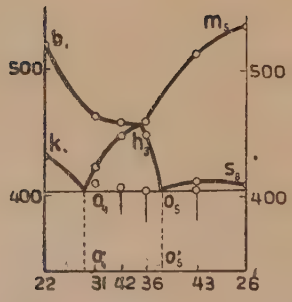


Fig. 32. Konz.-Temp.-Diagramm des Schnittes VIII.

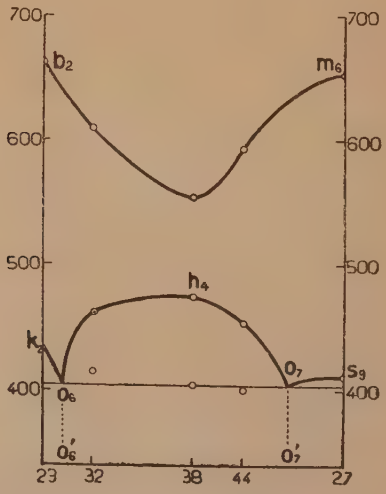


Fig. 33. Konz.-Temp.-Diagramm des Schnittes IX.

geprägt. Es zeigt sich, daß durch die Mischkristallbildung eine bedeutende Wärmemenge gebunden ist[1].

Für alle Schmelzen aus dem Gebiet $\mathfrak{M}'$ sind die Kristallisationsbahnen konvex in bezug auf eine Tallinie, die von dem Minimum m der Schmelzkurve im Randsystem ausgeht und fast geradlinig auf D' zuläuft. Infolge dieses Verlaufs der Tallinie scheiden sich auf ihr Mischkristalle von der konstanten Zusammensetzung 50 Mol.-% KCl + 50 Mol.-% NaCl aus. Die Kristallisationsbahnen aller auf der Geraden m' h' gelegenen

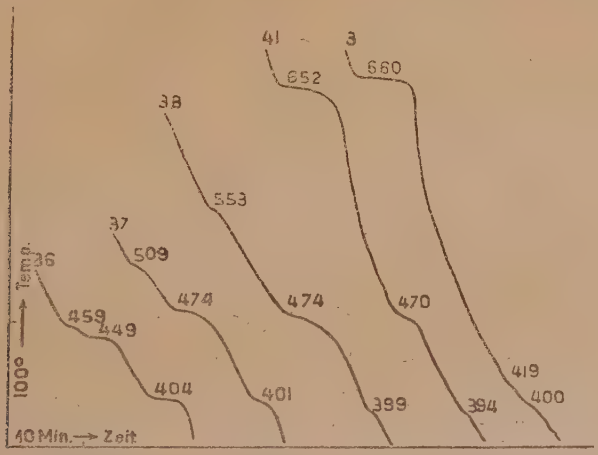


Fig. 34. Abkühlungskurven der Schmelzen von der Konzentration 36, 37, 38, 41, 3.

Schmelzen treffen infolgedessen auf denselben Punkt h der Grenzkurve h o, in welche die Tallinie übergeht. Dies ist die Bedeutung der Geraden $h h_2$ in Schnitt VII (Fig. 31). Durch die Abkühlungskurven (Fig. 34) wurde die Temperatur von h bei 471° gefunden, während die Erwärmungskurven den Wert 474° ergaben; dieser wurde den Diagrammen zugrunde gelegt. Für die Lage von h' ergab sich die Konzentration 28 Mol.-% $MgCl_2$ + 50 Mol.-% KCl + 22 Mol.-% NaCl. Die Kurve $o_6 h_4 o_7$ in Schnitt IX zeigt, daß die Grenz-

[1] W. Ostwald fand die Lösungswärme einer aus 50% KCl + 50% NaCl bestehenden, eben erkalteten Schmelze in Wasser noch um 15% geringer als die der gleichen Menge eines rein mechanischen Gemisches von derselben Zusammensetzung. Journ. f. prakt. Chem. (2.) 25. 8. 1882.

kurve in der Tat einen wesentlich höheren Punkt auf der Fläche $\mathfrak{M}$ nicht erreicht. Durch Punkt h_3 in Schnitt VIII konnte noch der weitere Verlauf dieser Grenzkurve festgelegt werden.

Die Dünnschliffe von Schmelzen in der Nähe der Tallinie oder auf ihr zeigen Komplexe des aus langen feinen Fasern bestehenden, isotropen Entmischungs- und Ausscheidungsproduktes (Taf. VII, 6). Es ist umgeben von einer größtenteils homogenen Grundmasse aus $KCl \cdot MgCl_2$ ohne regelmäßige Begrenzung. Schmelzen in größerer Entfernung von der Tallinie zeigen in den Schliffen primär ausgeschiedene Mischkristalle, umgeben von einer Hülle aus dem längs der Grenzkurve ho kristallisierten Ausscheidungsprodukt und von meist einheitlichen Kristallen von $KCl \cdot MgCl_2$. Sind größere Mengen des Doppelsalzes primär ausgeschieden, so treten sie gewöhnlich in Kristallen von etwa rechteckigem Querschnitt auf. Diese sind umgeben von den bei der Kristallisation längs jo und so abgeschiedenen Gemengen aus Doppelsalz und Grenzmischkristallen. Daneben zeigt sich noch ein sehr feinkörniges stäbchenförmiges Eutektikum, das einfachbrechende und doppeltbrechende Teilchen enthält. Es ist dies also offenbar das ternäre Eutektikum. Daß es nicht vorwiegend aus $KCl \cdot MgCl_2$ besteht, wie nach der Lage des eutektischen Punktes zu erwarten wäre, ist wieder auf die schon erwähnte Neigung des Doppelsalzes zur Kornvergrößerung zurückzuführen, wodurch ein großer Teil des sich bei der ternären Kristallisation ausscheidenden $KCl \cdot MgCl_2$ an den schon bestehenden Kernen fortsetzt.

Zusammenfassung.

I. Die Nachprüfung der Konzentrations-Temperaturdiagramme der Salzpaare $KCl-MgCl_2$ und $NaCl-CaCl_2$ ergab, daß bei dem erstgenannten nur ein Doppelsalz $KCl \cdot MgCl_2$ existiert, bei dem anderen Doppelsalzbildung überhaupt nicht stattfindet. Für zwei aus Natriumchlorid und Magnesiumchlorid gebildete Doppelsalze mit inkongruentem Schmelzpunkt wurden die Formeln $NaCl \cdot 2\,MgCl_2$ und $2\,NaCl \cdot MgCl_2$ ermittelt. Die Ergebnisse früherer Untersuchungen der Systeme $NaCl-KCl$, $KCl-CaCl_2$, $NaCl-SrCl_2$, $KCl-SrCl_2$ konnten bestätigt werden.

Im Anschluß daran wurden die Vorgänge bei der Abkühlung ternärer flüssiger Gemische von Kaliumchlorid, Natriumchlorid und je einem der Chloride von Calcium, Strontium und Magnesium untersucht und folgendes festgestellt:

II. $CaCl_2$—KCl—NaCl. — Es treten im Konzentrations-Temperaturprisma drei Sättigungsflächen auf, die von Calciumchlorid, von Doppelsalz $KCl \cdot CaCl_2$ und von Mischkristallen (K, Na) Cl. Das Doppelsalz bildet mit Natriumchlorid ein binäres System ohne Verbindungsfähigkeit und merkliche Mischbarkeit. Dadurch zerfällt das ternäre System in zwei Teilsysteme einfacher Art. Das eine von ihnen weist einen ternären eutektischen Punkt i auf, in dem Calciumchlorid, Natriumchlorid und Doppelsalz mit der Schmelze im Gleichgewicht stehen. In dem anderen Teilsystem $KCl \cdot CaCl_2$—KCl—NaCl tritt eine Grenzkurve rs auf, längs der die flüssige Phase mit Doppelsalz und Mischkristallen (K, Na) Cl im Gleichgewicht steht. Vom Minimum m der Schmelzkurve der binären Mischkristalle geht auf der anschließenden Sättigungsfläche $\mathfrak{M}$ eine Tallinie aus, die im Punkte l, dem Minimum der Grenzkurve rs, endet.

Die Mischkristalle (K, Na) Cl, die aus ternären Schmelzen auskristallisieren, enthalten auch eine nicht näher bestimmbare Menge Calciumchlorid, wie aus der Erhöhung der Temperatur ihrer Entmischung hervorgeht.

III. $SrCl_2$—KCl—NaCl. — Von den beiden im System KCl—$SrCl_2$ auftretenden Verbindungen bildet die strontiumchloridreichere D mit Natriumchlorid ein binäres, einfach eutektisches System. Dadurch werden zwei ternäre Teilsysteme voneinander getrennt. In dem einen von ihnen, $SrCl_2$—$KCl \cdot 2SrCl_2$—NaCl stehen im eutektischen Punkt i die drei Komponenten mit der Schmelze im Gleichgewicht. In dem System aus $KCl \cdot 2SrCl_2$, KCl und NaCl treten zunächst drei Kristallisationsflächen auf, je eine für die beiden Doppelsalze $KCl \cdot 2SrCl_2$ und $2KCl \cdot SrCl_2$ und die dritte $\mathfrak{M}$ für Mischkristalle aus Kaliumchlorid und Natriumchlorid. In einem Gebiet dieser Fläche $\mathfrak{M}$ sind jedoch die Gleichgewichtsverhältnisse nicht ganz regelmäßig, sondern deuten eine Spaltung wie im folgendem System an.

Auch in diesem System deutet das Verhalten der Entmischungstemperatur auf ternäre Mischbarkeit hin.

IV. $MgCl_2$—KCl—NaCl. — Das Doppelsalz $KCl.MgCl_2$=D bildet mit Natriumchlorid ein binäres System mit einem eutektischen Punkt. In dem einen der beiden dadurch gebildeten Teilsysteme treten fünf Sättigungsflächen auf, nämlich außer denen der Komponenten $MgCl_2$, NaCl und $KCl.MgCl_2$ noch die zweier weiterer Doppelsalze: $NaCl.2MgCl_2$ und $2NaCl.MgCl_2$. Diese letzteren schneiden die Kristallisationsflächen von Magnesiumchlorid bzw. Natriumchlorid in zwei Kurven monovarianten Gleichgewichts, die in ihrem ganzen Verlauf Umsetzungskurven sind. Dementsprechend ist von den drei auftretenden invarianten Punkten nur einer ein eutektischer, die beiden anderen sind Umsetzungspunkte.

In dem Teilsystem $KCl.MgCl_2$—KCl—NaCl weist die Mischkristallfläche ähnlich wie in den beiden anderen Systemen eine Tallinie auf. Diese geht bei der Temperatur 474° in eine Grenzkurve über, längs der mit der flüssigen Phase zwei Arten von Grenzmischkristallen im Gleichgewicht stehen. Im ternären eutektischen Punkt o trifft die eben genannte Grenzkurve mit zwei anderen, von dem Randsystem und dem binären Schnitt ausgehenden, zusammen. Das eutektische Gemenge besteht aus dem Doppelsalz KCl.MgCl und zwei Grenzmischkristallarten, bei denen jede der Komponenten Kaliumchlorid und Natriumchlorid nur noch wenige Prozent von der anderen gelöst enthält.

V. Die Änderung einer im binären System festgestellten Entmischungstemperatur bei Mischkristallen, z. B. (K, Na) Cl, die aus ternären Schmelzen auskristallisiert sind, ergibt eine Methode, das Vorhandensein ternärer Mischbarkeit in den Fällen festzustellen, in denen die Geschwindigkeit der Umsetzung der Mischkristalle mit der flüssigen Phase sehr klein ist. Dadurch konnte ermittelt werden, daß in allen bisher untersuchten Systemen vom Typus RCl_2—KCl—NaCl ternäre Mischfähigkeit dieser Art vorhanden ist. Die Temperatur der Entmischung wird in allen diesen Fällen durch den dritten Stoff erhöht, und zwar um so mehr, je größer das Atomgewicht des zweiwertigen Metalls ist.

In den Systemen, in denen die Chloride von Magnesium, Cadmium, Barium oder Blei als Komponente auftreten, er-

reicht das Maximum der Entmischung die Solidusfläche. Dadurch entsteht eine Grenzkurve, auf der zwei Arten von Grenzmischkristallen mit der flüssigen Phase im monovarianten Gleichgewicht stehen. Bei dem System mit Strontiumchlorid konnte diese Kurve nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Die Spaltung calciumchloridhaltiger Mischkristalle tritt dagegen stets erst nach beendeter Kristallisation ein.

Die vorliegende Arbeit wurde von mir im mineralogisch-petrographischen Institut der hiesigen Universität auf Anregung des Herrn Geheimen Bergrates Prof. Dr. Th. Liebisch ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Th. Liebisch, an dieser Stelle für die wohlwollende Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit, sowie für die Förderung in meinen mineralogischen Studien herzlich zu danken.

Ebenso fühle ich mich Herrn Dr. E. Korréng zu Dank verpflichtet für das Interesse, das er meiner Arbeit stets entgegenbrachte.

Berlin, Min.-petrogr. Institut d. Universität, Juli 1914.

Eingegangen 16. August 1914.

Tafel-Erklärungen.

Tafel VI.

Fig. 1. 40 Mol.-% $CaCl_2$ + 60 % NaCl. Schliff 11. Gekreuzte Nicols; Vergr. 50. — Einfachbrechende Gitterkristalle von NaCl in einer feinkörnigen eutektischen Grundmasse aus NaCl und doppeltbrechendem $CaCl_2$.

„ 2. 45 Mol.-% $CaCl_2$ + 15 % KCl + 40 % NaCl. Schliff 37. Gekreuzte Nicols; Vergr. 35. — Primäre Gitterkristalle von $KCl . CaCl_2$. Sekundäres Ausscheidungsprodukt aus $KCl . CaCl_2$ und NaCl in fingerähnlichen Aggregaten. Das ternäre Eutektikum tritt durch dunklere Schattierung ohne erkennbare Struktur hervor.

„ 3. 70 % $CaCl_2$ + 20 % KCl + 10 Mol.-% NaCl. Schliff 40. Gekreuzte Nicols; Vergr. 40. — $CaCl_2$ und $KCl . CaCl_2$ haben sich gleichzeitig ausgeschieden. Das Doppelsalz erscheint wegen der schwachen Doppelbrechung im Bilde dunkel. Beide Komponenten zeigen Neigung zur Kornvergrößerung.

Fig. 4. 50 % $SrCl_2$ + 10 % KCl + 40 Mol.-% NaCl. Schliff 58. Gew. Licht; Vergr. 35. — Primäre Gitterkristalle von $SrCl_2$ sind eingelagert in grobstrahliges sekundäres Ausscheidungsprodukt aus derselben Kristallart und NaCl. Die feinkörnige Grundmasse ist ternäres Eutektikum aus NaCl, KCl . 2 $SrCl_2$ und $SrCl_2$.

„ 5. 20 % $SrCl_2$ + 70 % KCl + 10 Mol.-% NaCl. Schliff 63. Gekreuzte Nicols; Vergr. 40. — Primäre Kristalle von optisch isotropem KCl eingelagert in 2 KCl . $SrCl_2$.

„ 6. 15 % $SrCl_2$ + 45 % KCl + 40 Mol.-% NaCl. Schliff 52. Gekreuzte Nicols; Vergr. 45. — Einfachbrechende Mischkristalle aus KCl und NaCl eingelagert in ein sekundäres Ausscheidungsprodukt aus derselben Kristallart und 2 KCl . $SrCl_2$. Das Doppelsalz tritt vereinzelt auch in größeren Kristallen auf.

Tafel VII.

Fig. 1. 37½ % $MgCl_2$ + 62½ Mol.-% KCl. Schliff 20. Gekreuzte Nicols; Vergr. 30. — Der größte Teil des Gesichtsfeldes wird von der doppeltbrechenden Verbindung KCl . $MgCl_2$ erfüllt, die primär auskristallisiert ist. Zwischen den Kristallen des Doppelsalzes liegt einfachbrechendes Kaliumchlorid.

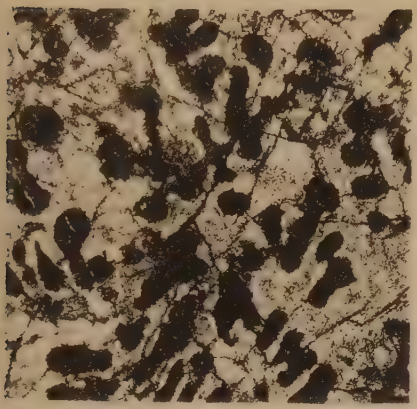
„ 2. 45 % $MgCl_2$ + 45 % KCl + 10 Mol.-% NaCl. Schliff 24. Gekreuzte Nicols; Vergr. 30. — Einige größere Kristalle von KCl . $MgCl_2$ sind umgeben von einer eutektischen Grundmasse aus KCl . $MgCl_2$ und NaCl, deren Korngröße sehr wechselnd ist.

„ 3. 40 % $MgCl_2$ + 20 % KCl + 40 Mol.-% NaCl. Schliff 46. Gew. Licht; Vergr. 32. — Große Kristalle von 2 NaCl . $MgCl_2$ sind durch Resorption von NaCl entstanden. Dieselbe Kristallart und KCl . $MgCl_2$ erscheinen in grobstrahligen Komplexen als sekundäres Kristallisationsprodukt. Das feinkörnige ternäre Eutektikum besteht aus denselben beiden Komponenten und NaCl . 2 $MgCl_2$.

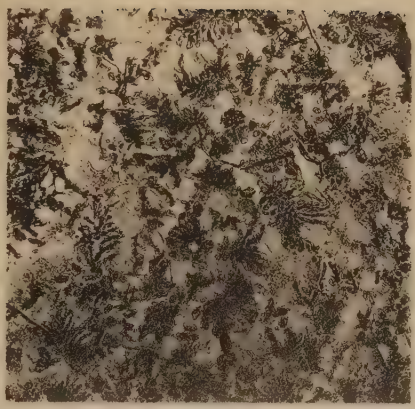
„ 4. 50 % $MgCl_2$ + 30 % KCl + 20 Mol.-% NaCl. Schliff 57. Gew. Licht; Vergr. 40. — Primär kristallisiertes Doppelsalz KCl . $MgCl_2$ zeigt etwa rechteckige Querschnitte. Zu ihm treten im sekundären Ausscheidungsprodukt Nadeln von NaCl . 2 $MgCl_2$ in geringen Mengen. Die Grundmasse ist ternäres Eutektikum, das neben den beiden genannten Kristallarten noch das Doppelsalz 2 NaCl . $MgCl_2$ enthält.

„ 5. 50 % $MgCl_2$ + 20 % KCl + 30 Mol.-% NaCl. Schliff 53. Gew. Licht; Vergr. 30. — Größere, meist ährenförmige Komplexe von nebeneinander auskristallisiertem KCl . $MgCl_2$ und NaCl . 2 $MgCl_2$ sind eingelagert in eine feinkörnige Grundmasse aus denselben Kristallarten und 2 NaCl . $MgCl_2$.

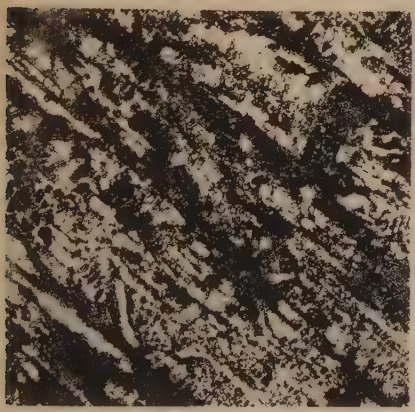
„ 6. 2 % $MgCl_2$ + 50 % KCl + 48 Mol.-% NaCl. Schliff 41. Gew. Licht; Vergr. 450. — Mischkristalle (K, Na)Cl, die sich entmischt haben. Spuren des ternären Eutektikums, das KCl . $MgCl_2$ als dritte Komponente enthält, sind im Bilde nicht erkennbar.



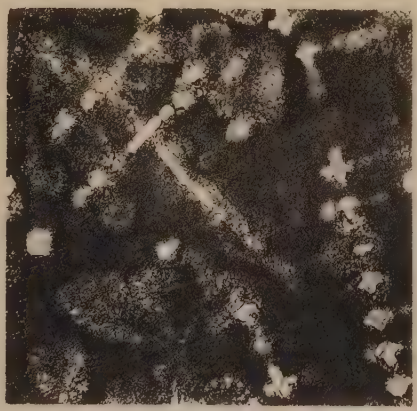
1



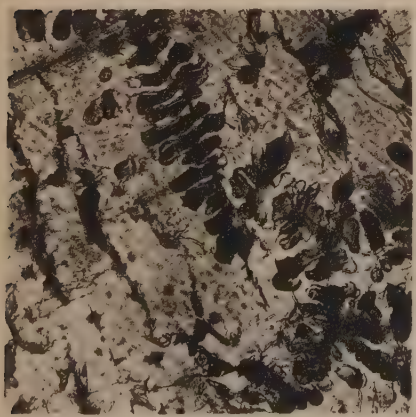
2



3



4

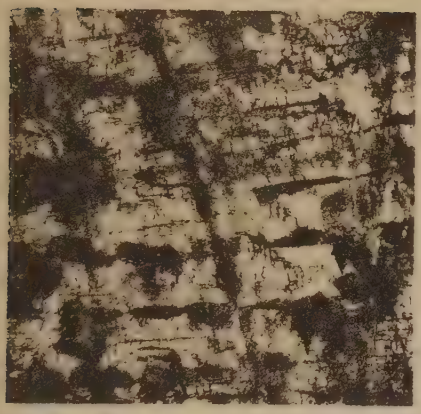


5

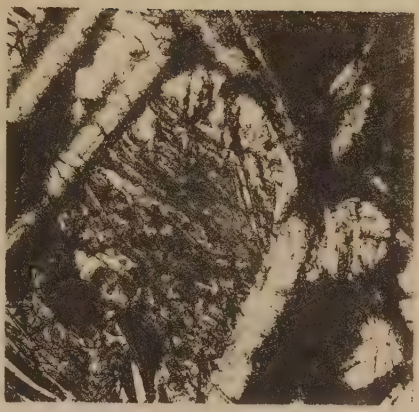
6

Carl Ebner, Stuttgart.

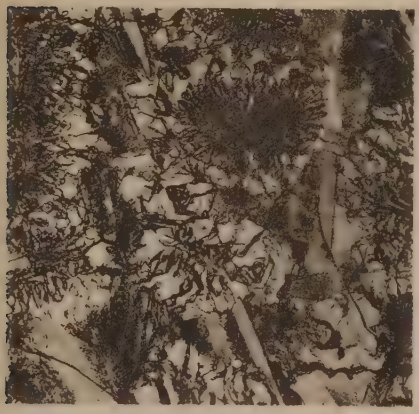
K. Scholich: Die Systeme $KCl-NaCl-CaCl_2$ und $KCl-NaCl-SrCl_2$.



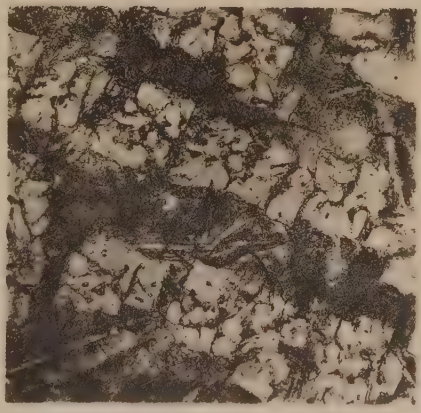
1



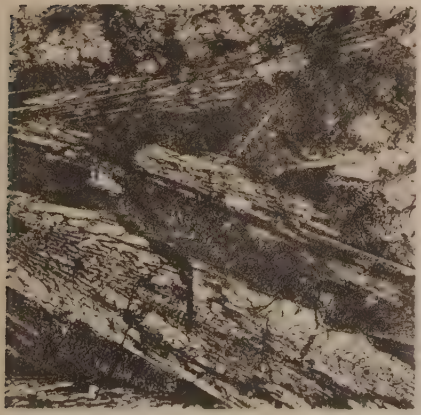
2



3



4



5

6

Carl Ebner, Stuttgart

Lebenslauf.

Als Sohn des Schneidermeisters Franz Scholich wurde ich, Kurt Scholich, katholischer Konfession, am 25. April 1891 zu Berlin geboren. Von Michaelis 1897 ab besuchte ich die 16. Gemeindeschule. Ostern 1903 trat ich in die Dr. Braunersche höhere Knabenschule und Ostern 1905 in die Friedrichs-Werdersche Oberrealschule ein, die ich Ostern 1910 mit dem Zeugnis der Reife verließ, um mich an der Friedrich-Wilhelms-Universität dem Studium der Naturwissenschaften und Mathematik zu widmen.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 15. August 1914.

Ich nahm teil an den Vorlesungen und Übungen folgender Herren Dozenten:

Belowsky, Blasius, Bornhak, Branca, Dessoir, Fock, Förster, Frischeisen-Köhler, Frobenius †, Gabriel, Hennig, Hettner †, Knoblauch †, Liebisch, Marckwald, Münsterberg, Nernst, Nikolai, Planck, Riehl, Rubens, E. Schmidt †, Stremme, Stumpf, Schur, Schwarz, Vierkandt, v. Wilamowitz-Möllendorff.

Allen meinen verehrten Lehrern sage ich herzlichen Dank.

Druck von Carl Grüninger Nachf. Ernst Klett, Stuttgart.